This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

41

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER,
J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN et C. A. LOBRY DE BRUYN,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS,
P. VAN ROMBUGH et H. P. WIJSMAN Jr.

TOME XIV.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1895.

LIBRARY OF THE
HARVARD MEDICAL SCH
Purchased
Degrand Fund
26 February
1925
41

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les nitramines aliphatiques [1]),

PAR *M.* H. VAN ERP.

INTRODUCTION.

Depuis longtemps déjà on connaissait dans les nitrosamines des dérivés de l'amide de l'acide azoteux, mais les dérivés analogues de l'amide de l'acide azotique n'étaient guère connus avant 1883. Car, bien que M. Mertens [2]) en eût eu un entre les mains en 1877, il n'avait pu le reconnaître comme tel à cause de l'insuffisance de ses analyses ; ce ne fut qu'en 1883 que M. P. van Romburgh [3]) réussit à trouver l'exacte composition de ce corps et à le reconnaître comme trinitrophénylméthylnitramine. Peu après M. Franchimont [4]) prépara la diméthyldinitro-oxamide et la diméthylnitramine.

On peut les considérer aussi comme des dérivés nitrés d'amines et d'amides, et c'est pour cela que je garderai les noms de nitramines et de nitramides qui leur ont été donnés.

Je diviserai ceux qu'on connaît jusqu'ici en n i t r a m i n e s [5])

$$\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>Az-AzO_2 \text{ et } \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>Az-AzO_2, \text{ et nitramides}$$

$$\begin{matrix}H\\Ac\end{matrix}\!\!>Az-AzO_2 \text{ et } \begin{matrix}R\\Ac\end{matrix}\!\!>Az-AzO_2$$

[1]) Extrait de la Thèse pour le doctorat. Leide, Juillet 1894. [2]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **10**, p. 995. [3]) Ce Rec. **2**, p. 32, 108. [4]) Ce Rec. **2**, p. 97, 121. [5]) R = radical hydrocarboné, A c = radical acide.

acides et neutres. Ceux qui ont le caractère d'acides possèdent un atome d'hydrogène lié à l'azote, que l'on remplace facilement par des métaux, sous l'action de métaux, d'oxydes, de bases, d'alcoolates et de carbonates ; les autres sont des corps neutres.

§ 1. Rappelons d'abord sommairement les *méthodes d'obtention.*

A. Nitramines neutres ; $(RR')Az - AzO_2$.

1°. Par l'action de AzO_3H sur quelques dialkylamides [1]) selon l'équation :

$$Ac.Az.(C_nH_{2n+1})_2 + AzO_3H = (C_nH_{2n+1})_2Az.AzO_2 + AcOH.$$

C'est ainsi qu'on a obtenu la diméthylnitramine $(CH_3)_2Az.AzO_2$, avec : l'acétdiméthylamide [2]), la triméthylacétdiméthylamide [3]), l'heptyldiméthylamide [4]), la succintétraméthylamide [5]), là diméthylmalontétraméthylamide [6]), la diméthylurée non sym. [7]), la triméthylurée [8]), la tétraméthylurée [9]), la tétraméthylsulfamide [10]), l'éthylsulfondiméthylamide [11]), la benzènesulfondiméthylamide [12]) ;

la diéthylnitramine $(C_2H_5)_2Az.Az.O_2$ avec la diéthylurée non sym. [13]) ;

la nitropipéridine $C_5H_{10}Az.AzO_2$ avec la pipérylurée. [14]).

2°. Par l'action d'halogénures d'alkyles sur les dérivés métalliques des nitramines acides, selon l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\Me\end{matrix}\right\rangle Az.AzO_2 + Hal.C_mH_{2m+1} = \left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}\right\rangle Az.AzO_2 + MeHal.$$

p. e. avec les sels potassiques des nitramines acides correspondantes : la diméthylnitramine [15]), la dipropylnitramine [16]), la pro-

---

[1]) Pas avec toutes. Ce Rec. **2**, p. 108. **3**, p. 7. **5**, p. 278. **6**, p. 147 et 250. [2]) Ce Rec. **2**, p. 343. [3]) Ce Rec. **6**, p. 246. [4]) Ce Rec. **6**, p. 249. [5]) Ce Rec. **4**, p. 203. [6]) Ce Rec. **4**, p. 208. [7]) Ce Rec. **2**, p. 123. **3**, p. 225. [8]) Ce Rec. **3**, p. 228. [9]) Ce Rec. **3**, p. 229. [10]) Ce Rec. **3**, 420. [11]) Ce Rec. **5**, p. 278. [12]) Ce Rec. **3**, p. 9. [13]) Ce Rec. **6**, p. 149. **3**, p. 13. [14]) Ce Rec. **8**, p. 302. [15]) Ce Rec. **7**, p. 355. [16]) Ce Rec. **9**, p. 79.

pylisopropylnitramine [1]), la benzylpropylnitramine [2]), l'éthylènediméthyldinitramine [3]) ; quelques autres en partie aussi avec le sel d'argent, p. e. la diisopropylnitramine [4]), la phénylméthylnitramine [5]) etc.

B. Nitramides neutres ; C_nH_{2n+1} > Az — Az O_2.
Ac

1°. Par nitration de quelques monoalkylamides. C'est ainsi qu'ont été obtenues plusieurs alkylnitro-uréthanes méthyliques, p. e. celles dans lesquelles le groupe alkyle est méthyle [6]), éthyle [7]), propyle [8]), isopropyle [9]), éthylène [10]), triméthylène [11]), tétra- [12]) et pentaméthylène [13]), des nitro-uréïnes, p. e. d'éthylène [14]), d'acétylène [15]) et de diméthylacétylène [16]), des nitro-uréïdes, p. e. la nitrohydantoïne [17]) et ses dérivés méthyliques [18]), la diméthyldinitro-oxamide [19]) et -malonamide [20]), a dinitrodiméthylsulfamide [21]), les méthyl- et éthylnitramides des acides éthyl- [22]) et phénylsulfoniques [23]), la trinitrophénylméthyl- [24]) et éthylnitramine [25]), la trinitro-m-phénylène-diméthylnitramine [26]).

2°. Par l'action de l'acide azotique sur quelques dialkylamides ; dans cette action un groupe alkyle est oxydé, éliminé et remplacé par Az O_2. Ainsi les méthylnitro-uréthanes méthylique et éthylique [27]), les éthylnitramides des acides éthyl- [28]) et phénylsulfonique [29]), la trinitrophénylméthyl- et éthylnitramine [30]), les dinitro-o-(p)crésylméthyl- et éthylnitramines [31]), la trinitro-m-crésylméthylnitramine [32]), le dinitrométhylnitramido-anisol [33]), la tétranitrophénylméthylnitramine [34]), la trinitro-m-

---

[1]) Ce Rec. **9**, p. 80. [2]) ib. p. 81. [3]) Ce Rec. **7**, p. 345. [4]) Ce Rec. **9**, p. 82. [5]) Ber. d. D. chem. Ges. zu Berlin **27**, p. 359. [6]) Ce Rec. **7**, p. 354. [7]) ib. p. 356. [8]) Ce Rec. **9**, p. 72. [9]) ib. p. 73. [10]) Ce Rec. **7**, p. 259 et 343. [11]) ib. p. 348. [12]) Ce Rec. **9**, p. 96. [13]) Ce Rec. **7**, p. 352. [14]) ib. p. 243. [15]) ib. p. 246 et 252. [16]) ib. p. 248. [17]) ib. p. 12 et 238. [18]) Ce Rec. **8**, p. 289. **7**, p. 240. [19]) Ce Rec. **2**, p. 97. **4**, p. 197. [20]) Ce Rec. **4**, p. 199. [21]) Ce Rec. **3**, p. 419. [22]) Ce Rec. **5**, p. 278. [23]) Ce Rec. **3**, p. 7. [24]) Ce Rec. **2**, p. 109. [25]) ib. p. 111. [26]) Ce Rec. **8**, p. 280. [27]) Ce Rec. **3**, p. 218. **8**, p. 298. [28]) Ce Rec. **5**, p. 280. [29]) Ce Rec. **3**, p. 12. [30]) Ce Rec. **2**, p. 108 et 112. [31]) Ce Rec. **3**, p. 395, 402, 404, 408 et Ber. d. D. ch. Ges. zur Berlin **18**, p. 1486 et 1488. [32]) Ce Rec. **3**, p. 413. [33]) Compt. rend. **112**, p. 727. [34]) Ce Rec. **8**, p. 274.

phénylènediméthylnitramine [1]), la dinitromésitylméthylnitramine [2]), la tétranitrodiphényldiméthylnitramine sym. [3]), le tétranitrodiméthylnitramidodiphénylméthane sym. [4]), la tétranitrodiméthylnitramidobenzophénone sym. [5]), l'acétylènetriméthylmononitrodiuréïne [6]).

3°. Par l'action des halogénures d'acides ou de carbures halogénés sur les dérivés métalliques de nitramines ou de nitramides.

P. e. la méthylnitro-uréthane méthylique [7]), la benzènesulfonméthylnitramide [8]), la trinitrophénylméthylnitramine [9]), la n-propylnitro-uréthane méthylique [10]).

C. Nitramines acides; (R H) Az — Az O_2.

1°. Par la décomposition de quelques nitramides par l'eau, les alcalis, ou l'ammoniaque.

Ainsi la méthylnitramine avec la diméthyldinitro-oxamide sym. [11]) et avec la méthylnitro-uréthane méthylique [12]);

l'éthylnitramine [13]), la propylnitramine normale [14]), l'isopropylnitramine [15]) avec les alkylnitro-uréthanes méthyliques correspondantes;

l'éthylènedinitramine avec l'éthylènedinitro-uréïne [16]) et l'éthylènedinitro-uréthane méthylique [17]);

la triméthylènedinitramine [18]), la tétraméthylènedinitramine [19]) et la pentaméthylènedinitramine [20]) avec les nitro-uréthanes méthyliques correspondantes; la nitramido-acétamide [21]) avec la nitrohydantoïne.

2°. Par l'oxydation de nitrosamines primaires aromatiques (corps diazotés), p. e. la phénylnitramine [22]).

D. Nitramides acides; (H Ac) Az — Az O_2.

Par la nitration directe d'amides, p. e. la benzènesulfonnitramide [23]).

---

[1]) Ce Rec. **7**, p. 4. [2]) Ce Rec. **6**, p. 33. [3]) Ce Rec. **5**, p. 240. [4]) Ce Rec. **7**, p. 228. [5]) Ce Rec. **6**, p. 367. [6]) Ce Rec. **7**, p. 250. [7]) Ce Rec. **8**, p. 297. [8]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 1095. [9]) Ce Rec. **8**, p. 215. [10]) Ce Rec. **9**, p. 87. [11]) Ce Rec. **8**, p. 295. [12]) Ce Rec. **7**, p. 354. [13]) ib. p. 356. [14]) Ce Rec. **9**, p. 75. [15]) ib. p. 77. [16]) Ce Rec. **7**, p. 244. [17]) ib. p. 261 et 345. [18]) ib. p. 348. [19]) Ce Rec. **9**, p. 96. [20]) Ce Rec. **7**, p. 352. [21]) Ce Rec. **7**, p. 238. [22]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **26**, p. 485; comp. ce Rec. **10**, p. 135. [23]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 1093.

§. 2. Considérons en second lieu *l'action de quelques agents chimiques tels que l'eau, les acides, les agents réducteurs etc. sur les nitramines et les nitramides*, et comparons ces dernières aux dérivés nitrosés et chlorés des amines et des amides.

Action de l'eau. On sait qu'en général on peut distiller les nitrosamines avec des vapeurs d'eau ou quelquefois les cristalliser par de l'eau, d'où l'on déduisait qu'elles ne sont pas décomposées par cet agent. Cependant il est assez rare qu'on ait porté spécialement son attention sur cette propriété, et même on trouve des contradictions ; car p. e. M.M. Fischer et Hepp [1]) ont obtenu de cette façon la nitrosotétrahydroquinoléine à l'état absolument pur, tandis que M. Ziegler [2]) déconseille ce traitement à cause de la décomposition partielle de la matière. Le méthylnitrosaminoformiate éthylique [3]) se décompose déjà par de l'eau froide sous l'influence de la lumière ; la nitrosodiéthylurée [4]) donne de l'acide carbonique en la chauffant avec beaucoup d'eau ; la nitrosoguanidine [5]) produit par ébullition avec de l'eau de l'azote et de la cyanamide : l'acétnitrosanilide [6]), l'acétnitroso-p-toluïdide [7]) et le nitrosanilidosuccinanile [8]) se décomposent par l'eau bouillante.

Quant aux dérivés halogénés, la méthyldichlorylamine [9]) et l'éthyldichlorylamine [10]) ne sont pas attaquées par l'eau. L'acétchlorylanilide [11]) n'est changée qu'après être restée longtemps en vase clos à 100°, en donnant l'acét-p-chloranilide ; tandis que l'acétbromylamide [12]), la succinchlorylimide [13]) et la succiniodylimide [14]) donnent en les distillant avec ou même quelquefois en les dissolvant dans de l'eau, les acides H O Br,

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **24**, p. 3243. [2]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **21**, p. 862. [3]) Ce Rec. **9**, p. 143. [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **179**, p. 101. [5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **273**, p. 134. [6]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **9**, p. 463. [7]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **10**, p. 959. [8]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **252**, p. 166. [9]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **12**, p. 770. [10]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **12**, p. 2129 et **3**, p. 427. [11]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **19**, p. 2273. [12]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **15**, p. 412 et **26**, p. 423. [13]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 3619. [14]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **26**, p. 285.

H O Cl, H O J. La dichlorylpipérazine [1]) produit déjà à la température ordinaire par l'eau le chlorhydrate de la pipérazine ; la quinonechlorylimide [2]) se décompose aussi avec de l'eau, tandis qu'au contraire le chlorylimidocarbonate éthylique [3]) n'est pas attaqué par elle à ce qu'il paraît.

Chez les dérivés nitrés on retrouve aussi des différences remarquables. Quelques dérivés nitrés d'uréïdes se décomposent par ébullition avec de l'eau, en donnant de l'acide carbonique, tels l'éthylènedinitro-uréïne [4]), la nitrohydantoïne [5]) et son dérivé méthylique, la nitrolactylurée [6]), la nitro-acétonylurée [7]), l'acétylènedinitrodiuréïne as. [8]) et la diméthylacétylènedinitrodiuréïne [9]) ; tandis que l'acétylènediméthyldinitrodiuréïne [10]) et l'acétylènetriméthylmononitrodiuréïne [11]) ne sont pas décomposées par l'eau bouillante.

Les nitramines acides qui se forment dans la réaction susdite montrent une différence analogue. L'éthylènedinitramine [12]) ne subit aucun changement par l'eau bouillante, tandis que la nitramidoacétamide [13]) se décompose lentement en donnant du protoxyde d'azote ; l'α-nitramidopropionamide et encore plus l'α-nitramidoisobutyramide se décomposent presque immédiatement.

La phénylnitramine [14]) (ou acide diazobenzénique) se décompose peu à peu par l'eau bouillante et la benzènesulfonnitramide [15]) donne à 150° Az_2O et l'acide benzènesulfonique.

Pour établir des règles il faudra, à mon avis, attendre des recherches ultérieures.

Action des alcalis. Les nitrosamines semblent ne pas être attaquées par les alcalis ; cependant il n'y en a que peu pour lesquelles ceci ait été démontré expressément, p. e. la diphénylnitrosamine [16]) et la dinitrosopipérazine [17]). La nitroso-

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **24**, p. 3243. [2]) J. f. prakt. Chem. (2) **8**, p. 1. [3]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **19**, p. 862. [4]) Ce Rec. **7**, p. 17, 18 et 244. [5]) Ce Rec. **7**, p. 238. [6]) Ce Rec. **7**, p. 240. [7]) Ce Rec. **7**, p. 241. [8]) Ce Rec. **7**, p. 19 et 247. [9]) Ce Rec. **7**, p. 253. [10]) Ce Rec. **7**, p. 248. [11]) Ce Rec. **7**, p. 250. [12]) Ce Rec. **7**, p. 246. [13]) Ce Rec. **7**, p. 238. [14]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **26**, p. 490. [15]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 1094. [16]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **8**, p. 855. [17]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **24**, p. 2400.

coniine [1]) et la dibenzylnitrosamine [2]) subissent l'action même en solution alcoolique à 130° sans changement, tandis que la nitro- et la dinitrodiphénylnitrosamine [3]) échangent le groupe A z O contre un atome d'hydrogène par la potasse alcoolique. En considérant les deux derniers corps comme dérivés de nitrophénols ils forment la transition aux dérivés nitrosés des amides, qui sont décomposés en général par les alcalis ; p. e. l'éther éthylique de l'acide méthylnitrosaminoformique [4]) qui donne CO_2, A z et les alcools méthylique et éthylique ; la nitrosodiéthylurée [5]) qui fournit l'éthylamine ; la phénylnitrososémicarbazide [6]), donnant CO_2, AzH_3 et diazobenzolimide ; la diéthylnitrososémicarbazide as. [7]), fournissant CO_2, AzH_3, Az_2O et diéthylamine; l'éthylphénylnitrososémicarbazide as [8]), produisant CO_2, éthylamine et diazobenzolimide, et enfin la nitrosométhylpyrrolidone-1. 5. [9]) qui fournit l'acide y-oxyvalérianique. Probablement deux réactions se suivent ici, dont la première serait en quelques cas la décomposition de l'amide organique, quoique le contraire puisse aussi avoir lieu.

L'oxalyldiéthylnitrosohydrazine [10]) qui même par une longue ébullition avec des alcalis n'est pas changée est un exemple frappant d'une exception.

Je cite enfin la nitrosotriacétonamine [11]) qui produit l'azote et la phorone.

Parmi les dérivés chlorés je fixe d'abord l'attention sur le chlorylimidocarbonate éthylique [12]), qu'on peut faire bouillir avec une forte solution de potasse sans qu'il se décompose. Ce corps fait exception à la règle que par les alcalis l'halogène lié à l'azote est remplacé par l'hydrogène ; chez les dérivés des amides la production d'amines est le résultat principal [13]). J'admets avec Seliwanow [14]) que la réaction se fait en deux

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, p. 160. [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **151**, p. 368. [3]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **11**, p. 756, 758. [4]) Ce Rec. **9**, p. 143. [5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **179**, p. 101. [6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **190**, p. 114. [7]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **199**, p. 313. [8]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **190**, p. 111. [9]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **22**, p. 1864. [10]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **199**, p. 298. [11]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **185**, p. 6. **187**, p. 233. [12]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **19**, p. 862. [13]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **15**, p. 411. [14]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 3617. **26** p. 423 et 985.

phases, 1°. la production d'amine ou d'amide et d'un sel de l'acide hypochloreux, etc., 2°. l'oxydation par ce dernier ou par le chlorate qui se forme.

Exemples: l'acide acétique de la dichloryléthylamine [1]), la dipipéridéïne [2]) de la chlorylpipéridine; l'isoamylisoamylidèneamine [3]) de la chloryldiamylamine, l'isobutylisobutylidèneamine [4]) et la propylpropylidèneamine [5]), etc.

Quant aux dérivés nitrés, on peut dire que les nitramines acides ne sont pas décomposées par les alcalis, si ce n'est dans des circonstances extraordinaires; p. e. l'éthylènedinitramine [6]) dégage de l'azote en la chauffant ferme avec une très forte solution de potasse; la phénylnitramine [7]) au-dessus de 200°. On trouvera des exemples de la constance de ces corps vis-à-vis des alcalis dans le courant de ce mémoire.

Au contraire il semble que les nitramines neutres sont décomposées, au moins celles qui contiennent le groupe méthyle, en fournissant de l'acide azoteux, une amine primaire, de l'acide formique et peut-être de l'alcool méthylique; j'en donnerai des exemples dans la partie expérimentale de ce travail.

L'o-méthylphénylnitramine [8]) n'est décomposée qu'à 200° environ, en la chauffant avec de la potasse solide et un peu d'eau; il se forme alors de la méthylaniline.

Il semble donc que les nitramines neutres forment la transition aux nitramides dont on a observé plusieurs fois la décomposition facile par les alcalis. La diméthyldinitrooxamide [9]) donne l'acide oxalique et la méthylnitramine [10]). L'amide secondaire mixte abandonne donc plus facilement le résidu de l'acide oxalique que celui de l'acide azotique. La phénylsulfonéthylnitramide [11]) semble subir une décomposition analogue, de même que l'éthylènedinitraminoformiate éthylique [12]).

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 3622. [2]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **22**, p. 1318. [3]) Compt. rend. **114**, p. 483. Bullet. Soc. ch. (3) **7**, 347 et 545. [4]) id. [5]) Compt. rend. **116**, p. 327. [6]) Ce Rec. **7**, p. 246. [7]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **26**, p. 491. [8]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **27**, p. 360. [9]) Ce Rec. **2**, p. 97. **4**, p. 198. [10]) Ce Rec. **13**, p. 312 et 313. [11]) Ce Rec. **3**, p. 15. [12]) Ce Rec. **7**, p. 261 et 343.

Le contraire semble avoir lieu avec les nitramides des phénols nitrés ; mais la facilité de la réaction dépend de la place des groupes AzO_2 dans le phénol. Ainsi la 2. 4. 6-trinitrophénylméthyl- (et éthyl)nitramine [1]) se décompose par ébullition avec une solution de carbonate de sodium avec production de méthylamine, d'acide picrique et d'acide azotique, la 2. 4. 6-trinitro-m-crésylméthylnitramine [2]) produit aussi de la méthylnitramine, ainsi que la 2. 4. 6-trinitro-m-phénylènediméthyldinitramine [3]).

L'ébullition avec une lessive caustique décompose la 4. 6-dinitro-crésylméthylnitramine [4]), la 2. 6-dinitro-p-crésylméthylnitramine [5]) et l'éthylnitramine correspondante [6]), le tétranitrodiméthylnitramidodiphénylméthane [7]) et la tétranitrodiméthylnitramidobenzophénone [8]), ainsi que le trinitrométhylnitramidophénol [9]), tandis que la dinitromésitylméthylnitramine [10]) ne se décompose pas.

La benzènesulfonnitramide [11]) (nitramide acide) n'est pas attaquée par une lessive de potasse, même à 280°; elle se conduit donc comme les nitramines acides.

La nitroguanidine [12]) ne donna que CO_2, Az_2O et AzH_3.

A l'action des alcalis se rattache celle de l'ammoniaque ; la méthyldi-iodylamine [13]) p. e. échange l'iode contre l'hydrogène, l'éther éthylique de l'acide méthylnitrosaminoformique [14]) le groupe méthylnitrosamine contre AzH_2. C'est ce que font aussi les alkylnitro-uréthanes, et même c'est celle des méthodes de préparation des nitramines acides, que j'ai suivie dans mes expériences. Quelques nitramides se comportent de la même façon, p. e. la diméthyldinitro-oxamide qui s'y prête si facilement, que cette réaction se recommande pour

---

[1]) Ce Rec. **2**, p. 32 et 113. [2]) Ce Rec. **3**, p. 415. [3]) Ce Rec. **7**, p. 5. [4]) Ce Rec. **3**, p. 397. [5]) Ce Rec. **3**, p. 405. [6]) Ce Rec. **3**, p. 410. [7]) Ce Rec. **7**, p. 230. [8]) Ce Rec. **6**, p. 369. [9]) Ce Rec. **8**, p. 277. [10]) Ce Rec. **6**, p. 34. [11]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 1095. [12]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **270**, p. 18. [13]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **230**, p. 221. [14]) Ce Rec. **9**, p. 144.

la préparation de la méthylnitramine[1]), et la benzènesulfonméthylnitramide[2]) qui le fait très difficilement. Il est plus que probable que quelques amines produiront une réaction analogue[3]).

Action des acides. Les nitrosamines se comportent d'une façon très divergente avec les acides. Il y en a qui sont complètement indifférentes et qui peuvent être cristallisées par l'acide chlorhydrique faible; p.e. la diphénylnitrosamine[4]), l'oxyphényléthylnitrosamine[5]), l'éthoxynitrophényléthylnitrosamine[6]) et la p-oxydiphénylnitrosamine[7]). La nitrosoconiine[8]) peut même être chauffée à 100° avec de l'acide sulfurique fort sans décomposition. La nitrosopipéridine[9]) ne serait pas attaquée par l'acide sulfurique fort à la température ordinaire, ni la dinitrosopipérazine[10]); mais la première donne la pipéridine[11]) à l'ébullition avec l'acide dilué, ce que ne fait pas la dibenzylnitrosamine[12]), qui au contraire se décompose par l'acide sulfurique fort.

D'ordinaire l'action des acides consiste en la régénération de l'amine; quelquefois on a indiqué ce que devient le groupe Az O, d'autres fois on n'y a pas fait attention; p. e. la nitrosopipéridine[13]) avec l'acide chlorhydrique donne Az O Cl, de même la diisopropylnitrosamine[14]) et le chlorhydrate de la diméthylnitrosamine[15]).

Avec l'acide chlorhydrique et des acides minéraux faibles la diméthylnitrosamine[16]), la nitrosoparaldimine[17]) et la nitrosoguanidine[18]) donnent de l'acide azoteux. Avec l'acide chlorhydrique fort la diéthylnitrosamine[19]) donnerait de l'oxyde

---

[1]) Ce Rec. **13**, p. 310. [2]) Ce Rec. **13**, p. 314. [3]) Ce Rec. **8**, p. 280. [4]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **8**, p. 855. [5]) J. f. pr. Ch. (2) **21**, p. 361. [6]) id. p. 354. [7]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **17**, p. 2433. [8]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, p. 159. [9]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, p. 80. [10]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **24**, p. 2400. [11]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **15**, p. 425. [12]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **151**, p. 368. [13]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, p. 80. [14]) Ce Rec. **8**, p. 210. [15]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **13**, p. 2170. [16]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **13**, p. 2171. [17]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **23**, p. 744. [18]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **273**, p. 134. [19]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **128**, p. 155.

d'azote. Il y a des cas plus compliqués où les produits réagissent de nouveau, mais où sans doute l'action des acides commence de la même manière; p. e. la nitrosophénylhydrazine donnant avec l'acide azoteux la diazobenzèneimide[1]), le nitroso-éthylindoxyle [2]) fournissant avec l'acide chlorhydrique de l'indigo, l'α-nitrosocréatinine[3]) et la nitrosotriacétonamine [4]). Chez les nitrosamines aromatiques on a la transportation du groupe A z O dans la noyau [5]), qu'on peut considérer comme étant précédée de la formation de A z O Cl.

Sur les dérivés chlorés d'amines et d'amides l'action est plus simple. Je n'ai trouvé aucune exception à la règle que les acides régénèrent l'amine ou l'amide. C'est la cas pour l'acide sulfurique en diverses concentrations, p. e. avec l'isobutylchlorylamine, la benzylchlorylamine et la propylchlorylamine [6]). Des réactions secondaires par le chlore dans l'emploi de l'acétchlorylanilide [7]) donne la p-chloracétanilide, mais les dérivés chlorés eux-mêmes peuvent produire aussi une chloruration [8]).

L'action sur les dérivés nitrés offre encore plus de diversité. D'abord l'effet dépend beaucoup de la concentration et puis de l'acide lui même, de la température, etc.

La dinitro-diméthyloxamide semble la seule qui se comporte comme les dérivés nitrosés. Sa solution dans l'acide sulfurique fort contient de l'acide azotique. Au contraire l'acide azotique et l'acide chlorhydrique fort, quoiqu'ils réagissent très faiblement, donnent CO_2, C O et Az_2O [9]). La benzènesulfonéthylnitramide n'est que peu attaquée par l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique donne l'acide benzènesulfonique et un gaz combustible, contenant peut-être du protoxyde d'azote [10]). La benzènesulfonnitramide fournit, par le chauffage avec différents acides, l'acide benzènesulfonique et du protoxyde

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **190**, p. 93. [2]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **15**, p. 781. [3]) Cpt. rend. **41**, p. 1258 et Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, p. 305. [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **185**, p. 6. **187**, p. 233. [5]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **19**, p. 2991. **20**, p. 1247 et 2471. [6]) Bul. Soc. chim. (3). **7**, p. 543. Cpt. rend. **116**, p. 327. [7]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **19**, p. 2273. [8]) Bul. Soc. chim. (3). **3**, p. 685. [9]) Ce Rec. **4**, p. 199. [10]) Ce Rec. **3**, p. 15.

d'azote. Elle n'est pas attaquée par l'acide azoteux [1]). La dinitro-o-crésylméthylnitramine dégage de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique fort [2]). La nitramidoacétamide donne avec l'acide sulfurique fort et de même avec l'acide azotique réel du protoxyde d'azote [3]). L'éthylènedinitramine se comporte de la même façon [4]). La nitropipéridine dégage avec l'acide azotique de l'acide carbonique et de l'azote ou des oxydes d'azote [5]).

La trinitrotétrahydroquinoléine semble ne pouvoir exister en présence de l'acide azotique réel [6]) ; ce qui est certainement aussi le cas pour plusieurs autres nitramines [7]). D'autres au contraire qui se forment dans l'ébullition avec l'acide azotique réel semblent ne pas être attaquées du tout par cet acide, p. e. plusieurs alkylnitramides de phénols nitrés, préparées par M. van Romburgh [8]).

L'action de l'acide sulfurique très faible sur les nitramines acides est celle qui a été examinée plus en détail. L'éthylènedinitramine a donné le glycol éthylénique, l'aldéhyde et du protoxyde d'azote [9]). La tétraméthylènedinitramine donna entre autres le glycol butylénique, un oxyde butylénique et un butylène [10]). La pentaméthylènedinitramine un glycol, un oxyde, un alcool et un hydrocarbure non saturés à 5 at. de C [11]).

L'action du phénol à l'ébullition a été examinée sur les corps suivants : tétranitrodiphényldiméthylnitramine sym. [12]), tétranitrodiméthylnitramido-diphénylméthane s. [13]), tétranitrodiméthylnitramidobenzophénone s. [14]) et trinitro-m-phény-

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **25**, p. 1094. [2]) Ce Rec. **3**, p. 396. [3]) Ce Rec. **7**, p. 239. [4]) Ce Rec. **7**, p. 18. [5]) Ce Rec. **8**, p. 303. [6]) Ce Rec. **10**, p. 152. [7]) Ce Rec. **9**, p. 71 et la partie expérimentale de ce travail. [8]) Voir aussi ce Rec. **4**, p. 209. [9]) Ce Rec. **7**, p. 246. [10]) Ce Rec. **9**, p. 98. [11]) Ce Rec. **7**, p. 350, 353 et Acad. Royale des Sciences à Amsterdam. Séance du 29 Juin 1889. Procès verbal. [12]) Ce Rec. **5**, p. 240. [13]) Ce Rec. **7**, p. 230. [14]) Ce Rec. **6**, p. 252 et 370.

lènediméthylnitramine [1]). Elle consiste en l'échange du groupe $Az\,O_2$, attaché à l'azote contre un atome d'hydrogène.

Citons enfin la réduction ; ici aussi il y a quelque analogie entre les corps nitrosés et nitrés. On trouve plusieurs exemples que les dérivés nitrosés rendent l'amine par la réduction, quoique il est possible aussi qu'elles fournissent les hydrazines [2]). Les nitrosamides se comportent de la même façon, p. e. la nitrosométhylurée [3]) et la nitrosodiéthylurée [4]). Un réducteur énergique, tel que l'étain et l'acide chlorhydrique, enlève quelquefois aussi le groupe $Az\,O_2$ en le remplaçant par l'hydrogène ; ainsi avec la dinitro-o-crésylméthylnitramine [5]) et la dinitro-p-crésylméthylnitramine [6]). La dinitrodiméthyloxamide donna avec la poudre de zinc et l'acide acétique comme produit principal la diméthyloxamide [7]). L'éthylènedinitramine ne donna pas d'hydrazine, pas plus que la méthylnitramine, ni avec la poudre de zinc ni avec l'amalgame de sodium : elle rend l'amine [8]). La diméthylnitramine au contraire donne la diméthylhydrazine [9]), la nitropipéridine l'hydrazine correspondante [10]), l'α-méthylphénylnitramine la méthylphénylhydrazine as. [11])

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dérivés butyliques.

Amines.

Des quatre butylamines qui m'ont servi comme point de départ j'en ai préparé deux ; les deux autres étaient fournies par la maison Kahlbaum.

La butylamine normale (1-aminobutane) fut obtenue par la réduction du butanenitrile en solution alcoolique avec du

---

[1]) Ce Rec. **7**, p. 5. [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **190**, p. 113. [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **253**, p. 7. [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **199**, p. 287. [5]) Ce Rec. **3**, p. 399. [6]) Ce Rec. **3**, p. 407. [7]) Ce Rec. **4**, p. 199. [8]) Ce Rec. **13**, p. 314. [9]) Ce Rec. **3**, p. 427. [10]) Communication orale de M. Franchimont. [11]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin **27**, p. 360.

sodium. Le nitrile fut préparé en chauffant 150 p. d'acide butyrique pur avec 135 p. de rhodanate d'ammonium entre 160°—180°, jusqu'à ce que le dégagement d'oxysulfure de carbonne cessât à peu près. La masse fut ensuite distillée, d'abord dans le vide, pour la débarrasser d'eau et d'acide non attaqué, puis nous pression ordinaire. L'amide brute, ainsi obtenue, fut mêlée avec un poids égal au sien d'anhydride phosphorique et distillée. Par fractionnement répété j'obtins le nitrile pur, bouillant de 116°.3 à 117° (dans la vapeur) sous 750°.3 m.m. (à 14°.5), d'un poids spéc. de 0.796 à 15°. Le rendement était d'environ 55 p. 100 du théorique. Ce nitrile fut dissous dans dix fois son poids d'alcool absolu, puis, la solution étant chauffée jusqu'à l'ébullition, j'y ajoutai aussi vite que possible un peu plus de sodium que le calcul n'en exige. Lorsque l'action du métal se ralentissait trop, j'ajoutai encore de l'alcool ordinaire et enfin autant d'eau qu'il fût nécessaire pour dissoudre l'alcoolate. L'amine produite fut distillée et reçue dans l'acide chlorhydrique dilué ; j'en obtins 91.5 p. 100 de la quantité théorique. L'amine, mise en liberté de son chlorhydrate par de la potasse et distillée sur du sodium, bouillait entre 76° et 77° (dans la vapeur) sous 754.5 m.m. (à 12°.8) ; son poids spéc. était de 0.742 à 15°.

La butylamine secondaire (2-aminobutane) de Kahlbaum, distillée sur du sodium, bouillait de 62°.3 à 62°.5 (dans la vapeur) sous 762.5 m.m. (à 15°.5) ; son poids spéc. était de 0.7285 à 15°.

L'isobutylamine (1-aminométhylpropane) de Kahlbaum distillait de 66°.2 à 66°.7 (dans la vapeur) sous 749.5 m.m. (à 18°); son poids spéc. était de 0.7345 à 15°.

La butylamine tertiaire (2-aminométhylpropane) fut préparée avec l'amide de l'acide triméthylacétique et l'hypobromite. Cette amide fut obtenue en partant de la pinacone que je transformai d'abord en pinacoline, bouillant à 106°.5 (dans la vapeur) sous une pression de 765 m.m. (réduite à 0°), d'un poids spéc. de 0.811 à 15°. La pinacoline fut oxydée par le dichromate de sodium, l'acide sulfurique et l'eau dans un bain-marie ; sur 90 p. de la cétone j'employai 360 p. du dichromate, 480 p. d'acide et 1770 p. d'eau. Après 10 heures $^2/_3$ de la cétone avaient disparu. L'acide formé ne distille que dif-

ficilement avec les vapeurs d'eau ; il fut transformé en sel de sodium, qui à son tour fut décomposé par l'acide sulfurique. Par fractionnement de l'acide je l'obtins bouillant à 163° (dans la vapeur) sous 761 m.m. (réduit à 0°) ; point de fusion 32°.8—33°.2.

L'acide triméthylacétique fut saturé dans des tubes avec du gaz ammoniac sec, puis chauffé pendant cinq à six heures entre 220° et 230°. Le contenu des tubes fut essoré à la trompe, lavé à l'eau et séché ; le rendement était de 75 p. 100 du théorique ; c'était la triméthylacétamide assez pure.

Dans une première expérience je fis réagir 20 gr. de l'amide avec 32 gr. de potasse, 32 gr. de brome et 500 d'eau. La réaction avait lieu avec dégagement de chaleur et d'une odeur piquante. Dans la distillation du mélange je n'obtins que peu d'amine (27 p. 100), mais il se formait une poudre blanche entraînée en partie avec les vapeurs d'eau.

Cette poudre recueillie et recristallisée par l'alcool fournit à l'analyse les chiffres suivants :

0.2784 gr. donnèrent 0.2963 gr. H_2O et 0.6407 gr. CO_2.
0.2460 „ „ 35.9 c. c. d'Az à 22° sous 760 m.m. (à 0°).

Donc. :	trouvé		calculé pour $C_9H_{20}Az_2O$
	62.75	C	62.79
	11.81	H	11.62
	16.50	Az	16.28

C'est donc très probablement la ditertiairbutylurée a.b. ou sym. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'alcool la donne en poudre microcristalline. Elle se sublime à 250° sans se fondre.

Dans cette expérience la quantité d'alcali avait été par malheur [1]) trop faible ; en employant la quantité requise la production de l'urée ne fut plus observée ; mais il se formait de l'ammoniaque, et une fois des gouttelettes huileuses très volatiles d'une odeur d'essence de pétrole. Le rendement en

[1]) Je voulais faire une expérience avec de la soude au lieu de potasse, mais la fabrique de Kahlbaum ayant envoyé avec l'étiquette „Natronhydrat" de la potasse caustique, je n'avais que les $^5/_7$ de l'alcali nécessaire.

amine est faible ; environ 43 p. 100 de celui que la théorie indique ; peut-être sa grande volatilité contribue-t-elle aissi à augmenter les pertes et à diminuer par conséquent le rendement.

L'amine obtenue bouillait à 43°.8 sous 754.5 m.m. (à 17°.8) ; son poids spéc. était de 0.698 à 15°. Les analyses, quoique très difficiles, ont donné cependant un résultat suffisant, ainsi que celles de toutes les amines que j'ai employées.

Uréthanes.

J'ai préparé tant les éthers méthyliques que les éthers éthyliques des quatre acides butylaminoformiques, afin d'examiner si dans leur nitration l'un serait préférable à l'autre.

1. Butylaminoformiate méthylique normal. Ce corps fut obtenu en ajoutant goutte à goutte 98 gr. de chloroformiate méthylique à un mélange de 75 gr. de l'amine, dissous en 150 gr. d'eau, et de 60 gr. de potasse, également dissous en 150 gr. d'eau, et refroidi par de la glace. Il y a alors une trace d'amine libre ; le jour suivant on sépara l'uréthane formée avec de l'éther. La solution éthérée, lavée avec un peu d'acide, fut séchée avec du carbonate de potassium fondu, puis distillée au bain-marie. En distillant le résidu sous une faible pression j'obtins l'uréthane pure ; rendement 82 p. 100 de la théorie. C'est un liquide incolore, épais, d'une faible odeur. Il bout à 92° (dans la vapeur) sous 15 m.m. Son poids spéc. est de 0.974 à 15°. Par le refroidissement il se solidifie, et un thermomètre placé dans la masse fondante indiqua de — 18°.5 à — 17°.5.

En voici l'analyse :

0.2557 gr. donnèrent 0.2338 gr. H_2O et 0.5144 gr. CO_2.
0.2736 „ „ 26 c.c. d'Az à 16° sous 757 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $C\begin{cases} Az\begin{cases} H \\ C_4H_9 \end{cases} \\ O \\ OCH_3 \end{cases}$
	54.86	C	54.96
	10.12	H	9.92
	11.—	Az	10.68.

2. **Butylaminoformiate éthylique normal.** Cette uréthane fut préparée comme la précédente. Le rendement était de 87 p. 100.

C'est aussi un liquide incolore, épais, d'une agréable odeur de pommes. Elle distille sous 15 m.m. à 100° (dans la vapeur). Son poids spéc. est de 0.951 à 15°. Refroidie fortement, elle se fige en une masse blanche, opaque comme de la porcelaine, qui en se fondant a la température de —22°.5 jusqu'à —21°.5 (thermomètre dans la massa fondante).

L'analyse donna le résultat suivant :

0.2153 gr. donnèrent 0.2048 gr. H_2O et 0.4553 gr. CO_2.
0.3250 „ „ 27.3 c.c. d'Az à 17° et 761 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		Calculé pour $C\begin{cases}Az\begin{cases}H\\C_4H_9\end{cases}\\O\\O\,C_2H_5\end{cases}$
	57.68	C	57.93
	10.54	H	10.34
	9.75	Az	9.65

3. **Butylaminoformiate méthylique secondaire.** Préparation comme pour les corps précédents avec 85 p. 100 de rendement. Liquide incolore, épais, de peu d'odeur. A —70° il formait une gelée, mais ne cristallisait pas. Son point d'ébullition sous 16 m.m. est de 83° (dans la vapeur), son poids spéc. 0.972 à 15°.

Il fournit à l'analyse les chiffres suivants :

0.2206 gr. donnèrent 0.2051 gr. H_2O et 0.4431 gr. CO_2.
0.2165 „ „ 20.6 c.c. d'Az à 17° et 759 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		Calculé pour $C\begin{cases}Az\begin{cases}H\\C\,H\begin{cases}C\,H_2—C\,H_3\\C\,H_3\end{cases}\end{cases}\\O\\O\,C\,H_3\end{cases}$
	54.76	C	54.96
	10.29	H	9.92
	10.99	Az	10.68

4. **Butylaminoformiate éthylique secondaire.** Préparé comme les autres. Liquide incolore épais, d'une très faible odeur agréable. Il bout à 89°.8 (dans le vapeur)

sous 15 m.m. Son poids spéc. est de 0.9495 à 15°. Par le refroidissement il se solidifie assez facilement, et se fond à —14° à —13° (thermomètre dans la masse).

Résultats de l'analyse :

0.2092 gr. donnèrent 0.1996 gr. H_2O et 0.4432 gr. CO_2.
0.3200 „ „ 27.2 c.c. d'Az à 18° et 757 m.m. (à 0°).

Donc : trouvé calculé pour $C\begin{cases} Az-CH(H)-CH_2-CH_3 \\ O \\ O\,C_2H_5 \end{cases}$ CH_3

57.79	C	57.93
10.56	H	10.34
9.78	Az	9.65

5. Isobutylaminoformiate méthylique. Préparé de la même façon ; rendement 83 p. 100. Liquide incolore, épais, d'odeur agréable, bouillant sous 18 m.m. à 89° (dans le vapeur) ; son poids spéc. est de 0.9695 à 15°. Fortement refroidi il se solidifie en une masse blanche, opaque, ressemblant à la porcelaine, qui se fond de —23°.5 jusqu'à —21° (thermomètre dans la masse).

Analyse :

0.2113 gr. donnèrent 0.1935 gr. H_2O et 0.4248 gr. CO_2
0.2832 „ „ 26.6 c.c. d'Az à 18° et 760 m.m. (à 0°).

Donc : trouvé calculé pour $C\begin{cases} Az-CH(H)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 \\ O \\ O\,CH_3 \end{cases}$

54.75	C	54.96
10.17	H	9.92
10.84	Az	10.68

6. Isobutylaminoformiate éthylique. Le rendement est presque théorique. Liquide incolore, épais, de faible odeur agréable, bouillant à 96° (dans la vapeur) sous 17 m.m. ; poids spéc. 0.9465 à 15°. Refroidi à —65° il s'épaississait mais ne cristallisait pas, quoiqu'on frottait fortement avec une baguette de verre.

Analyse :

0.2466 gr. donnèrent 0.2365 gr. H_2O et 0.5241 gr. CO_2.
0.2692 „ „ 22.4 c.c. d'Az à 16° sous 772 m.m. (à 0°).

Donc : trouvé calculé pour $C{=}O(OC_2H_5)(Az{<}H{<}CH_2{-}CH(CH_3)_2)$

57.94	C	57.93
10.62	H	10.34
9.84	Az	9.65

7. **Butylaminoformiate méthylique tertiaire.** Il fut obtenu avec un rendement de 77 p. 100 comme un liquide épais, bouillant à 63°.3 (dans la vapeur) sous 17 m.m., dont le poids spéc. fut trouvé 0.966 à 15°. Cependant c'est un corps cristallisé à la température ordinaire, car en le refroidissant il cristallisa facilement et le point de fusion se trouvait de 26¾° à 27¼° (le thermomètre dans la masse). L'odeur est plus forte que celle de ses isomères, et rappelle celle de la menthe.

Analyse :

0.2119 gr. donnèrent 0.1962 gr. H_2O et 0.4271 gr. CO_2.
0.2368 „ „ 22.6 c.c. d'Az à 17° et 757 m.m. (à 0°).

Donc : trouvé calculé pour $C{=}O(OCH_3)(Az{-}H{-}C(CH_3)_3)$

54.97	C	54.96
10.28	H	9.92
11.07	Az	10.68

8. **Butylaminoformiate éthylique tertiaire.** Le rendement fut de 81 p. 100 ; il fut obtenu d'abord comme liquide bouillant sous 16 m.m. à 72°, d'un poids spéc. de 0.943 à 15° ; par le refroidissement cependant il cristallise aisément et fond alors à 20°.5—22°. L'odeur de cette uréthane est aromatique et rappelle en même temps celle de la menthe.

Analyse :

0.2317 gr. donnèrent 0.2173 gr. H_2O et 0.4909 gr. CO_2.
0.2297 „ „ 19.7 c.c. d'Az à 19° et 760 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $C\begin{cases}\begin{matrix}H\\Az\end{matrix}\\O\\O\,C_2H_5\end{cases}-C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$
	57.79	C	57.93
	10.40	H	10.34
	9.83	Az	9.65

Nitro-uréthanes.

En nitrant les huit uréthanes décrites je n'ai dans aucun des cas observé de différence réelle entre les dérivés méthyliques et éthyliques.

1. Butylnitraminoformiate méthylique normal. Ce corps fut préparé avec l'acide nitrique Valentiner [1]). L'uréthane fut ajoutée lentement, et en agitant continuellement, à cinq fois son poids de l'acide refroidi à 0° par de la glace; même en employant 50 gr. de l'uréthane à la fois il ne se produisit pas d'oxydation. Après quelques instants le liquide est lentement versé sur un mélange de glace et de carbonate de sodium en cristaux. Il se sépare un liquide huileux qui est dissous dans l'éther. La solution éthérée, séchée sur du carbonate de potassium fondu, distillée au bain-marie, laisse le dérivé nitré, qui fut placé à côté de potasse caustique dans le vide, puis avec de l'acide sulfurique dans un dessiccateur ordinaire, non dans le vide, puisqu'il arrive quelquefois que le produit se colore dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le produit dont le rendement est de 97 p. 100 est pur selon l'analyse ; car :

0.2531 gr. donnèrent 0.1605 gr. H_2O et 0.3784 gr. CO_2.
0.2713 „ „ 37.4 c.c. d'Az à 16° et 769 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $C\begin{cases}Az\begin{cases}AzO_2\\C_4H_9\end{cases}\\O\\O\,CH_3\end{cases}$
	40.77	C	40.90
	7.03	H	6.81
	16.25	Az	15.90

---

[1]) Fourni par Dr. Heinr. König. & Co., Leipzig.

Cette nitro-uréthane est un liquide à peu près incolore, d'une odeur faible mais agréable, un peu aromatique. Son poids spéc. est de 1.149 à 15°. Par le refroidissement elle se solidifie aisément et son point de fusion (le thermomètre dans la masse) fut trouvé de —35¼° à —34¼°.

2. Butylnitraminoformiate éthylique normal. Ce corps fut préparé comme le précédent ; le rendement fut de 99 p. 100.

Voici l'analyse :

0.2706 gr. donnèrent 0.1847 gr. H_2O et 0.4370 gr. CO_2.
0.2674 „ „ 34.6 c c. d'Az à 18° et 766 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $C\begin{cases}Az-AzO_2 \\ O-C_4H_9 \\ OC_2H_5\end{cases}$
	44.05	C	44.21
	7.57	H	7.36
	15.03	Az	14.73

C'est un liquide à peu près incolore, d'une odeur faible agréable, aromatique ; poids spéc. 1.1055 à 15°. Refroidi à —70° il s'épaississait mais ne cristallisa pas.

3. Butylnitraminoformiate méthylique secondaire. La nitration des butyluréthanes secondaires est beaucoup plus difficile que celle des butyluréthanes normales. Je m'y attendais d'après l'expérience faite par M. Simon Thomas[1]) avec l'isopropyluréthane. J'ai trouvé que pour obtenir un résultat suffisant, c'est à dire pour empêcher l'oxydation et produire une nitration complète, il fallait employer un grand excès d'acide azotique réel, au moins huit fois le poids de l'uréthane, et refroidir fortement, p. e. à —18°. Même dans ce cas il est urgent d'ajouter très lentement goutte à goutte l'uréthane à l'acide, en remuant continuellement pour empêcher tout échauffement local, qui produit immédiatement une grande quantité de vapeurs nitreuses. Aussi vaut-il mieux n'opérer qu'avec de petites quantités à la fois, p. e. 10 gr. de l'uréthane. En versant le mélange sur la soude et la glace pilée, il faut même

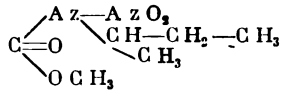
[1]) Ce Rec. 9, p. 71 et suiv.

éviter de toucher avec la main chaude le ballon, dans lequel il se trouve.

J'ai fait divers essais, p. e. avec 3 p. d'acide; le produit ne contenait que 14.70 p. 100 d'A z ; la théorie en exige 15.90. Le poids spéc. était de 1.085 à 15°. Avec 5 p. d'acide le produit contenait 15.96 p. 100 d'A z, 41.59 p. 100 de C et 7.30 p. 100 d'H ; la théorie exige 40.90 p. 100 de C et 6.81 p. 100 d'H ; poids spéc. 1.1265.

Avec 10 gr. d'uréthane, ajoutés en huit minutes à 80 gr. d'acide refroidi à —18°, et en laissant le mélange encore 8 minutes à —18°, j'obtins un résultat plus suffisant, car l'analyse donna la résultat suivant :

0.2514 gr. donnèrent 0.1607 gr. H_2O et 0.3795 gr. CO_2.
0.2486 „ „ 0.1611 „ „ „ 0.3760 „ „
0.2531 „ „ 36.2 c.c. d'A z à 18° et 740 m.m. (à 0°).

Donc : trouvé calculé pour 

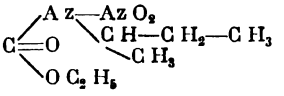
41.16	41.23	C	40.90
7.08	7.20	H	6.81
	16.08	A z	15.90

Le poids spéc. était de 1.1355 à 15°. C'était un liquide mobile, faiblement jaunâtre, d'une odeur agréable éthérée. Même à —70° il ne se solidifia pas, quoiqu'il s'épaississait beaucoup. Le rendement était de 97 p. 100 du théorique.

4. Butylnitraminoformiate éthylique secondaire. La préparation de ce corps offrait les mêmes difficultés que celle du précédent, et le résultat était le même. Préparé avec 3 p. d'acide réel le produit d'un poids spéc. de 1.0485 à 15° ne contenait que 13.69 p. 100 d'Az ; préparé avec 5 p. d'acide le poids spéc. était de 1.0855 à 15° ; il contenait 14.49 p. 100 d'A z.

Enfin préparé en six minutes avec 10 gr. d'uréthane sur 80 gr. d'acide, et en laissant le mélange à —18° pendant encore six minutes avant de le verser sur la soude, le produit donna les chiffres suivants à l'analyse :

0.2722 gr. donnèrent 0.1874 gr. H_2O et 0.4446 gr. CO_2.
0.2229 „ „ 29.1 c.c. d'Az à 18° et 738 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé	calculé pour	
	44.52	C	44.21
	7.64	H	7.36
	14.76	Az	14.73

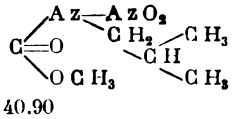
Le poids spéc. était de 1.094 à 15°. C'était un liquide mobile, d'une teinte faiblement jaunâtre, virant un peu au vert. A —70° il ne cristallisait pas. Le rendement était de 87 p. 100.

Comme on l'aura remarqué, ces deux nitro-uréthanes n'ont pas été obtenues à un état aussi pur que les deux précédentes ; mais elles suffisaient pour la préparation des nitramines.

5. Isobutylnitraminoformiate méthylique. La préparation de ce corps n'a donné aucune difficulté. Même avec trois fois le poids de l'uréthane en acide azotique réel, et en opérant avec trente grammes d'uréthane à la fois, le rendement est de 96.5 p. 100. L'acide était refroidi avec de la glace. Le produit est un liquide mobile, à peine coloré, d'une agréable odeur aromatique. Son poids spéc. est de 1.144 à 15°. Ils se solidifie aisément, et son point de fusion fut trouvé à + 2° (le thermomètre dans le masse fondante).

Voici l'analyse :

0.2713 gr. donnèrent 0.1713 gr. H_2O et 0.4065 gr. CO_2.
0.2240 „ „ 31.4 c.c. d'Az à 20° et 762 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé	calculé pour	
	40.84	C	40.90
	7.—	H	6.81
	16.07	Az	15.90

6. Isobutylnitraminoformiate éthylique. C'est dans la préparation de ce corps que j'ai constaté qu'un mélange d'un acide azotique de 1.485 avec de l'acide sulfurique ne peut pas toujours être employé à la place de l'acide azotique réel, car dans ce cas la nitration ne fut pas complète ; j'ai déduit des dosages d'azote que seulement 80 p. 100 de l'uréthane sont

nitrés, même dans un contact prolongé à 0° ; une oxydation cependant n'eut pas lieu, et néanmoins le produit était plus coloré.

Un résultat suffisant ne fut obtenu qu'avec 5 fois le poids de l'uréthane en acide azotique réel à 0°. Le rendement était de 98 p. 100 du corps pur.

Voici l'analyse :

0.3013 gr. donnèrent 0.2053 gr. H_2O et 0.4887 gr. CO_2.
0.2512 „ „ 32.9 c.c. dAz à 20° et 756 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $C{=}O(Az{-}AzO_2)(OC_2H_5)(CH_2{-}CH(CH_3)_2)$
	44.20	C	44.21
	7.56	H	7.36
	14.88	Az	14.73

Cette nitro-uréthane est un liquide mobile, à peu près incolore, d'une odeur agréable. Son poids spéc. est de 1.101 à 15°. Refroidie à —75° elle devenait un peu moins fluide, mais ne cristallisait pas ; déjà à —60° elle était redevenue aussi mobile qu'à la température ordinaire.

A mon grand désappointement je dois avouer, que je n'ai réussi d'aucune manière à obtenir des dérivés nitrés des éthers butylaminoformiques tertiaires. Une oxydation a lieu très facilement, même à —18°, et en prenant toutes les précautions imaginables. En traitant le produit de la même façon que dans les autres cas, on observa que l'acide neutralisé par la soude produit une solution jaune-foncé, tandis qu'avec les uréthanes butyliques normales et les uréthanes isobutyliques ce liquide était incolore, jaune avec les uréthanes butyliques secondaires. La solution éthérée, colorée en jaune, se décolore en la desséchant par le carbonate de potassium fondu, mais celui-ci se colore en brun jaunâtre. Cette solution desséchée ne laisse après distillation que très peu d'un produit d'une odeur fortement piquante, ne ressemblant nullement à celle des uréthanes nitrées. Les analyses donnaient des chiffres qui s'écar-

tent beaucoup de la théorie, p. e. C 46.86 H 8.20 A z 11.20, au lieu de C 40.90 H 6.81 A z 15.90. Ces corps ne réagissant pas comme les autres avec l'ammoniaque, il faut bien conclure qu'une nitration n'a pas eu lieu.

Nitramines.

Elles furent obtenues en décomposant les nitro-uréthanes, dissoutes dans beaucoup d'éther pur et sec, avec un courant de gaz ammoniac sec. Le précipité qui est la combinaison de la nitramine avec l'ammoniaque est essoré à la trompe, lavé à l'éther ammoniacal, et décomposé par l'acide sulfurique faible (1 sur 20). L'éther donne en le saturant à nouveau avec de l'ammoniaque encore un peu de précipité.

1. Butylnitramine normale. Elle fut obtenue avec les deux nitro-uréthanes. La méthyluréthane butylique normale nitrée donna 95 p. 100 du rendement théorique en combinaison ammoniacale de la nitramine ; l'éthyluréthane correspondante 91 p. 100.

La combinaison ammoniacale dissoute dans un excès d'acide sulfurique faible, tandis qu'on refroidit, sépare la nitramine comme liquide lourd qui, filtré par du papier, fut séché dans la vide à côté de potasse caustique. Au moyen d'éther on peut obtenir la quantité dissoute dans la solution aqueuse.

Voisi les analyses ; la première est de la nitramine obtenue avec la nitro-uréthane méthylique, la seconde celle de la nitramine de la nitro-uréthane éthylique.

1	0.2530 gr.	donnèrent	0.1971 gr. H_2O et 0.3763 gr. CO_2.
	0.2473 „	„	51.6 c.c. d'A z à 20° et 767 m.m. (à 0°).
2	0.2508 „	„	0.1942 gr. H_2O et 0.3727 gr. CO_2.
	0.2390 „	„	48.6 c.c. d'A z à 14.°5 et 767 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $Az \begin{cases} AzO_2 \\ H \\ C_4H_9 \end{cases}$
40.55	40.51	C	40.67
8.65	8.57	H	8.47
24.05	24.05	A z	23.72

La butylnitramine normale est un liquide un peu épais, incolore, à peu près inodore. Son poids spéc. est de 1.0665 à 15°. Elle se solidifie facilement par le refroidissement, et fond de —0°.5 — + 0.5° (le thermomètre dans la masse fondante). Elle est facilement soluble dans les dissolvants organiques et un peu dans l'eau. Ses solutions colorent en rouge le papier bleu de tournesol. Elle est facilement soluble dans des solutions aqueuses des alcalis et de leurs carbonates.

La *combinaison* de la *butylnitramine normale* avec l'*ammoniaque* forme de petites écailles blanches, luisantes. Elle perd de l'ammoniaque à l'air, mais la nitramine devenue libre enveloppe et protège le reste.

Sel de potassium. Ce sel fut obtenu en mêlant ensemble des solutions alcooliques de butylnitramine et de potasse caustique en quantités équivalentes. Le sel se sépare en grumeaux qui, par addition d'alcool et en chauffant, furent dissous et précipités par de l'éther. Il se présente alors sous forme de petites plaques minces, nacrées. Séchés à 120° 0.6077 gr. donnèrent 0.3380 gr. de sulfate de potasse. Il contient donc 24.93 p. 100 de potassium, la théorie exige 25 p. 100. Ce sel ne contient pas d'eau, car séché à l'air il ne perd à 120° que des traces. Il est un peu hygroscopique, mais pas déliquescent.

Il est très soluble dans l'eau, cette solution a une réaction alcaline ; en y ajoutant une forte lessive de potasse le sel est précipité. Il est peu soluble dans les alcools éthylique et méthylique ; ces solutions ont aussi une réaction alcaline. Chauffé en tube capillaire jusqu'à 240°, il ne subit pas de changement visible ; sur une lame de platine il brûle vivement, sans fracas.

Sel de barium. En ajoutant la butylnitramine normale à de l'eau de baryte on obtient un précipité volumineux qui, lavé à l'eau et recristallisé par l'eau bouillante, forme de minces plaques luisantes. Après un séjour de 24 heures dans le vide sur l'acide sulfurique il perd à 115° encore autant en poids que l'exige une molécule d'eau. Le sel anhydre contenait 36.87 p. 100 de B a, car 0.5413 gr. donnèrent 0.3395 gr. de $BaSO_4$; la théorie exige 36.92 p. 100.

Chauffé à 250° il ne subit aucun changement visible ; sur

une lame de platine il brûle vivement, mais sans explosion. La solution aqueuse ne présente qu'une réaction faiblement alcaline ; elle dépose par addition d'alcool le sel sous forme d'aiguilles très fines.

Sel d'argent. Il fut obtenu en précipitant une solution aqueuse du sel de potassium avec de l'azotate d'argent ; le précipité volumineux fut lavé à l'eau et cristallisé dans l'eau bouillante. Il forme alors de très petits prismes courts et épais qui, sous le microscope, montraient le pouvoir biréfringent. Séchés dans le vide sur l'acide sulfurique 0.3562 gr. donnèrent 0.2272 gr. $AgCl$, donc : trouvé 47.97 p. 100 d'Ag, calculé 48 p. 100.

Ce sel est sensible à la lumière, il brûle facilement sans explosion.

Avec la solution du sel de potassium j'obtins par le sulfate de cuivre un précipité floconneux d'un vert-bleuâtre, par le sublimé corrosif un précipité blanc qui se dissout par l'ébullition, et se sépare de nouveau par le refroidissement en petites tablettes hexagonales ; par l'acétate de cobalt d'abord une coloration pourpre, puis un précipité.

Dérivé méthylique (α). 40 gr. du sel potassique de la butylnitramine normale, 120 gr. d'alcool méthylique sec et 44 gr. d'iodure de méthyle pur furent chauffés au bain-marie pendant 6 heures. Le liquide s'était coloré en brun, et au lieu du sel qui au commencement n'était pas entièrement dissous on trouvait l'iodure de potassium. Chassant l'alcool méthylique par distillation, celui-ci passa chargé de l'iodure de méthyle ; en ajoutant de l'eau au résidu la nitramine se sépara à l'état liquide, colorée en brun en d'une odeur très agréable. Elle fut dissoute dans l'éther ; cette solution fut agitée quelques fois avec une lessive de potasse, puis séchée sur du carbonate de potassium fondu, et distillée. Par fractionnement dans le vide j'obtins la méthylbutylnitramine normale (α) comme un liquide à peu près incolore, bouillant sous une pression de 15 m.m. à 107¾° ; son poids spéc. était de 1.031 à 15°.

L'analyse fournit le résultat suivant :

0.2424 gr. donnèrent 0.2010 gr. H_2O et 0.4022 gr. CO_2.
0.2384 „ „ 44.4 c.c. D'Az à 20° et 755 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}>Az.AzO_2$
	45.25	C	45.45
	9.19	H	9.09
	21.18	Az	21.21

Le même résultat fut obtenu en laissant séjourner le mélange à la température ordinaire pendant deux semaines ; il ne s'était même pas formé tant d'iode libre, et le produit était complètement incolore. Seul le rendement était un peu plus faible, 66 p. 100 au lieu de 76.5 p. 100 dans l'expérience précédente.

Cette nitramine a une odeur très agréable de menthe ; refroidie à —30° elle ne s'est pas congelée.

Dérivé méthylique (β ?) 30 gr. du sel d'argent de la butylnitramine normale, 120 gr. d'éther pur et sec, 26 gr. d'iodure de méthyle furent abandonnés pendant une nuit ; le jour suivant il semblait que le sel blanc se fût changé en iodure d'argent jaune, cependant je chauffais encore quelque temps au bain-marie. La solution éthérée, filtrée, était incolore ; après que l'éther en avait été chassé elle laissa un résidu à peine coloré, d'une odeur piquante. Dans la distillation sous une pression de 22 m.m. et le fractionnement la majeure partie de ce résidu passa entre 75° et 88°, c'est à dire 52 p. 100 du rendement théorique ; le poids spéc. était de 0.9865 à 15°.

J'en ai fait l'analyse :

0.2220 gr. donnèrent 0.1881 gr. H_2O et 0.3721 gr. CO_2.
0.2528 „ „ 46.7 c.c. d'Az à 18° et 750 m.m. (à 0°).
0.2490 „ „ 46.6 c.c. d'Az à 20°.5 et 751 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}>Az—AzO_2$
	45.67	C	45.45
	9.41	H	9.09
	21.04 21.08	Az	21.21

Comme on le voit la composition est presque celle de la méthylbutylnitramine, mais le corps n'est pas pur ; l'odeur très différente de celle que présente le corps précédent et le point d'ébullition plus bas me firent supposer que ce serait un isomère. Ayant l'intention d'examiner plus tard plus amplement

ce corps, je l'ai nommé provisoirement β pour le distinguer de l'autre α.

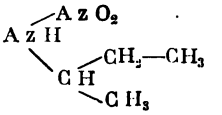
2. Butylnitramine secondaire. Elle fut préparée de la même façon que la butylnitramine normale, et séparément des deux nitro-uréthanes ; elles fournissent la combinaison ammoniacale comme une poudre cristallisée assez lourde, non colloïdale, ainsi que M. Simon Thomas[1]) l'avait observé avec l'isopropylnitramine.

Cette nitramine est un liquide à peine coloré, d'une odeur très faible, rappelant celle de la graisse. Son poids spéc. diffère à peine de celui de la butylnitramine normale ; il fut trouvé de 1.066 à 15°. Par le refroidissement elle se congèle facilement et fond entre —34°.5 —33°.

L'analyse fournit le résultat suivant :

0.2121 gr. donnèrent 0.1657 gr. H_2O et 0.3150 gr. CO_2.
0.2041 „ „ 41.6 c.c. d'Az à 17° et 770 m.m. (à 0°).

Donc :



trouvé		calculé pour
40.49	C	40.67
8.67	H	8.47
23.95	Az	23.72

Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout un peu dans l'eau, et cette solution rougit très fortement le papier bleu de tournesol. Elle forme des sels.

Sel de potassium. Je ne l'ai pas obtenu à l'état pur ; il ne voulait pas cristalliser, mais se sépara comme couche huileuse en ajoutant de l'éther à une solution alcoolique. Séché dans le vide sur l'acide sulfurique, le résidu très hygroscopique contenait 25.58 p. 100 de potassium, au lieu de 25 p. 100.

Sel de sodium. Il ne fut obtenu que sous forme d'une gelée peu maniable, en ajoutant de l'éther à une solution alcoolique.

Sel d'argent. Il fut obtenu comme précipité blanc gélatineux, en ajoutant prudemment de l'ammoniaque aqueuse à une solution de la nitramine et de nitrate d'argent. Lavé à l'eau et cristallisé par l'eau bouillante, j'obtins dans des solu-

[1]) Ce Rec. **9**, p. 73.

tions saturées une masse spongieuse, dans une solution moins forte des aiguilles ramifiées.

Séchés dans le vide sur l'acide sulfurique 0.3192 gr. donnèrent 0.2039 gr. d' A g C l ; donc : trouvé 48.05 p. 100 d' A g, calculé 48 p. 100.

Ce sel est peu sensible à la lumière ; il brûle vivement mais sans fracas. Il ne se laisse pas facilement mouiller par l'eau, qui en dissout très peu. Il est soluble dans l'ammoniaque.

Sel de barium. En ajoutant à de l'eau de baryte la butylnitramine secondaire jusqu'à réaction acide, on peut obtenir en évaporant dans le vide une poudre blanche qui, lavée à l'éther et séchée à 100°, donna le résultat suivant dans un dosage de barium : 0.3410 gr. donnèrent 0.2158 gr. de B a S O_4 ; donc : trouvé 37.18 p. 100 de B a, calculé 36.92 p. 100.

Ce sel se dissout dans l'alcool à chaud ; la solution est neutre ; par le refroidissement il se sépare sous forme de fines aiguilles réunies en faisceaux.

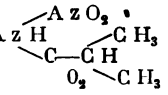
3. Isobutylnitramine. Ce corps fut préparé comme les précédents ; il m'a semblé que la nitro-isobutyluréthane méthylique est plus facilement attaquée par l'ammoniaque que la combinaison éthylique. Elle donna aussi un meilleur rendement, à savoir 97 p. 100, l'autre 89 p. 100.

C'est un corps solide qui cependant peut rester quelquefois en surfusion. Son point de fusion est à 32°.2.

Voici l'analyse :

0.2437 gr. donnèrent 0.1890 gr. H_2O et 0.3609 gr. CO_2.
0.2421 „ „ 0.1895 „ „ „ 0.3601 „ „
0.2277 „ „ 47. c.c. d'A z à 19° et 760 m.m. (à 0°).
0.2332 „ „ 49.7 „ „ à 25° et 760 m.m. (à 0°).

Donc :



	trouvé			calculé pour
	40.37	40.56	C	40.67
	8.61	8.67	H	8.47
	24.06	23.76	A z	23.72

C'est une masse cristallisée très blanche, d'une très faible odeur de graisse.

Elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et l'essence de

pétrole, mais elle ne cristallise qu'après l'évaporation complète du dissolvant. Elle se dissout aussi dans l'eau, surtout à des températures élevées.

J'ai essayé de trouver son poids spécifique en déterminant la quantité d'eau qu'elle remplace dans un picnomètre à 15° ; ce chiffre cependant n'est qu'approximatif, d'abord puisqu'il reste toujours quelques petites bulles d'air dans la couche de nitramine, même après l'avoir laissée sous l'eau dans le vide, et en second lieu puisqu'elle se dissout un peu dans l'eau. J'ai trouvé 1.142. L'isobutylnitramine a une réaction très acide, et se dissout facilement dans des solution aqueuses d'alcalis et de leurs carbonates.

Combinaison avec l'ammoniaque. A l'état pur ce sont des écailles très blanches et très brillantes. Une fois à l'état impur elle formait une masse gélatineuse. Elle se dissocie rapidement au commencement, puis le reste est protégé par la couche de nitramine libre.

Sel de potassium. Ce sel, préparé en ajoutant de l'éther à une solution alcoolique de potasse et de la nitramine, formait d'abord une masse colloïdale, qui bientôt se transforma en cristaux, formant de petites plaques nacrées ; une fois dans une nuit très froide j'obtins des aiguilles prismatiques. Les plaques on écailles brillantes contiennent de l'eau qu'elles perdent déjà à la température ordinaire sous une cloche avec de l'acide sulfurique ; plus rapidement dans le vide, ce qui augmente considérablement leur volume. L'eau est perdue aussi facilement à 115° ; à 130° il y a un commencement de décomposition ; le sel présente alors une apparence gommeuse et sa solution aqueuse donne alors avec le nitrate d'argent un précipité gris, au lieu du précipité blanc du sel d'argent.

Le sel de potassium est hygroscopique et déliquescent à l'air humide. Séché à 125° 0.5177 gr. donnèrent 0.2852 gr. K_2SO_4 ; 0.4871 gr. donnèrent 0.2701 gr. K_2SO_4. Donc : trouvé 24,68 et 24.84 p. 100 de K ; calculé pour le sel anhydre 25 p. 100. Séchés à la température ordinaire 0.6699 gr. donnèrent 0.3343 gr. K_2SO_4, donc 22.36 p. 100 de K ; calculé pour le sel à une moléc. d'eau 22.41 p. 100. Séchés à 125° 2.49 gr. perdirent 0.2546 gr., donc 10.22 p. 100 d'eau ; calculé pour le sel

à une molécule d'eau 10.34 p. 100. L'eau condensée dans un répicient à 0° n'avait pas de réaction acide et ne contenait pas trace d'alcool.

Le sel anhydre ne fond pas à 245°, mais se boursoufle à cette température. Le sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; ces solutions ont une très forte réaction alcaline. Une forte lessive de potasse précipite le sel de la solution aqueuse. Le sel brûle facilement sur une lame de platine, et sans fracas.

Sel d'argent. Obtenu avec le sel de potassium et l'azotate d'argent, c'est un précipité volumineux, blanc qui, lavé à l'eau, l'alcool et l'éther, et séché à 100° donna les chiffres suivants dans le dosage d'argent : 0.3212 gr. donnèrent 0.2049 gr. d'A g C l, et 0.2923 gr. 0.1863 gr. d'A g C l. Donc : trouvé 48 p. 100 et 47.96 p. 100, au lieu de 48 p. 100 que la théorie exige.

Ce sel est peu sensible à la lumière ; en le chauffant il brûle vivement, mais sans fracas ; il se laisse difficilement mouiller par l'eau qui en dissout un peu par l'ébullition ; par le refroidissement il cristallise sous forme de petits hexagones, biréfringents et souvent maclés.

Dérivé méthylique (α). Ce dérivé fut obtenu comme celui de la butylnitramine normale, c'est à dire avec le sel de potassium de l'isobutylnitramine, l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique (ou éthylique). Il y a séparation d'iode ; le produit, traité comme il a été décrit, passe dans la distillation sous une pression de 17 m.m. à 103°, et fond entre 20° et 21° ; mais par une pression répétée deux fois, entre du papier buvard, le point de fusion et le point d'ébullition s'élèvent un petit peu.

La méthylisobutylnitramine (α) forme des cristaux incolores très minces, mais elle peut rester pendant des semaines en surfusion, même par un froid rigoureux. Son odeur est forte, agréable, rappelant celle de la menthe. Elle se dissout facilement dans l'alcool de l'éther ; presque pas dans l'eau. Son point de fusion (le thermomètre dans la masse fondante) est à 22°.4, son point d'ébullition sous 17 m.m. de 104° —104°.2. Le rendement est d'environ 80 p. 100.

Voici des analyses de deux préparations différentes [1] :

[1] Je veux faire remarquer que les dosages d'azote de ce corps et de son isomère normal sont un peu trop bas.

0.2491 gr. donnèrent 0.2096 gr. H_2O et 0.4148 gr. CO_2.
0.1735 „ „ 32.8 c.c. d'Az à 20°.5 sous 748 m.m. (à 0°).
0.2212 „ „ 0.1863 gr. H_2O et 0.3686 gr. CO_2.
0.2614 „ „ 48.6 c.c. d'Az à 19°.5 sous 752 m.m. (à 0°).

Donc : trouvé calculé pour $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!\overset{H}{C}H_2\!-\!\underset{CH_3}{\underset{/}{A}}z\!-\!AzO_2$

45.40	45.43	C	45.45
9.31	9.35	H	9.09
21.21	21.15	Az	21.21

Dérivé méthylique (β). Il fut obtenu par le sel d'argent de l'isobutylnitramine avec l'iodure de méthyle et de l'éther, après une ébullition au bain-marie d'environ six heures. Après filtration et distillation de l'éther le résidu incolore fut fractionné dans le vide ; la majeure partie passa sous 17 m.m. entre 63° et 66°. Ce liquide a une odeur piquante. Refroidi à —20° il ne se congéla pas, pas même par un cristal du dérivé α.

L'analyse fournit des chiffres qui conduisent à la formule d'une méthylbutylnitramine :

0.2331 gr. donnèrent 0.1946 gr. H_2O et 0.3897 gr. CO_2.
0.1895 „ „ 35 c.c. d'Az à 20°.5 sous 766 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé
	45.55	C	45.45
	9.26	H	9.09
	21.21	Az	21.21

Dérivés hexyliques.

Hexylamine normale.

Elle fut préparée par la méthode de Hofmann, modifiée par M.M. Hoogewerff et van Dorp[1]), et je tins compte en même temps du fait observé par M. Simon Thomas [2]) qu'une plus forte concentration de la lessive alcaline augmente le rende-

[1]) Ce Rec. **5**, p. 252.
[2]) Thèse, Leide 1890. p. 7.

ment en amine. Je me suis servi tantôt de soude, tantôt de potasse, et je crois que l'emploi de la soude a des avantages, car elle est moins coûteuse, il en faut moins et le rendement est plus fort ; 30 p. de l'heptylamide, 37 p. de brome, 37 p. de soude (ou 52 p. de potasse) et 550 p. d'eau donnent 75 p. 100 de la théorie en amine (avec la potasse 70 p. 100) [1]).

L'hexylamine n'est pas soluble en toutes proportions dans l'eau. Un mélange homogène à la température ordinaire d'hexylamine et de très peu d'eau se sépare quand on le chauffe. Elle donne avec un peu d'eau des gelées qui par un petit morceau de potasse se séparent en deux couches.

J'y ai appliqué la méthode de M. van Romburgh pour caractériser de petites quantités d'amines [2]).

A une solution alcoolique chaude de 2.4-dinitrobenzène bromé j'ajoutais l'hexylamine, dissoute dans le même dissolvant. Il y avait dégagement de chaleur ; après le refroidissement il se sépara une couche huileuse lourde qui, après quelques jours, s'est prise en masse cristallisée. Recristallisée par l'alcool elle formait de longues et minces aiguilles jaunes, dont le point de fusion se trouvait entre 38¼° et 39¼°.

L'analyse fournit le résultat suivant :

0.2535 gr. donnèrent 0.1501 gr. H_2O et 0.5033 gr. CO_2.
0.2366 „ „ 34 c.c. d'Az à 21.°5 sous 758 m.m. (à 0°).
0.2131 „ „ 30.4 „ „ „ 21° „ 759 „ „

Donc :	trouvé		calculé pour dinitrohexylaniline.
	54.12	C	53.93
	6.55	H	6.36
16.27	16.23	Az	15.73

Cette *dinitrohexylaniline* se dissout aisément dans l'alcool le benzène et le sulfure de carbone ; très facilement dans l'éther et le chloroforme. D'où il résulte que ces liquides ne se prètent pas comme dissolvant, si l'on veut rechercher de petites quantités d'hexylamine. Une essence de pétrole d'un point

---

[1]) Comme produits accessoires j'ai obtenu l'hexyl-heptoylurée de Hofmann, et très probablement la dihexylurée que je n'ai pas examinée à fond.

[2]) Ce Rec. **4**, p. 189, et **8**, p. 252.

d'ébullition très bas, dans lequel le produit est moins soluble, serait peut être à recommander.

Une *trinitrohexylaniline* fut obtenue en mêlant des solutions alcooliques chaudes de chlorure de picryle et d'hexylamine. Il y avait dégagement de chaleur, coloration foncée du liquide avec séparation d'une couche huileuse, se solidifiant après quelques temps. Recristallisée par l'alcool, elle formait des flocons microcristallins, dont le point de fusion était très difficile à déterminer. Une fois fondue, la masse jaune, solidifiée dans le tube capillaire, resta parfaitement transparente[1]) pendant plusieurs semaines ; en y ajoutant quelques cristaux, elle ne changea pas ; cependant à la longue elle finit par cristalliser. Réchauffée à 67° elle devint à nouveau transparente, sans cependant se fondre, ainsi que je m'en suis convaincu par l'introduction d'un fil de verre ; c'est par ce moyen que j'ai trouvé le point de fusion entre 70° et 70°.5.

L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant :

0.2304 gr. donnèrent 0.1096 gr. H_2O et 0.3902 gr. CO_2.
0.2257 „ „ 36.9 c.c. d'Az à 21°.5 et sous 769 m.m. (à 0°).
0.2232 „ „ 36.3 „ „ „ 22°.5 „ „ 760 „ (à 0°).

Donc :	trouvé			calculé pour $C_{12}H_{16}Az_4O_6$
	46.18		C	46.15
	5.25		H	5.12
18.78	18.36		Az	17.95

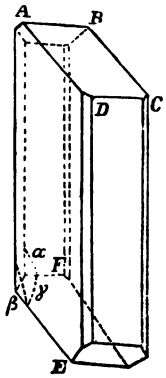
La 2. 4. 6-trinitrohexylaniline (hexylpicramide) est peu soluble dans l'éther et dans l'essence de pétrole ; facilement au contraire dans l'alcool, le benzène et le sulfure de carbone ; très facilement dans le chloroforme. Sa solution dans le sulfure de carbone, évaporée spontanément, donne des plaques jaunes magnifiques, souvent d'un centimètre de longueur. Ces cristaux ne contiennent pas de sulfure de carbone, car l'analyse fournit 45.89 p. 100 de C et 5.20 d'H.

Ils appartiennent au système asymétrique et, ainsi que l'in-

---

[1]) Un phénomène analogue a été observé par V. Meyer et Locher (Ann. d. Chem. u. Pharm. **180**, p. 151) avec le 2-dinitropropane, et par Kachler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **191**, p. 146) avec l'acide mésocamphorique.

dique la figure, ils sont limités apparemment par les trois pinacoïdes 0 P, $\infty \breve{P} \infty$ et $\infty \bar{P} \infty$ (les plans ABCD, ADEβ et ABFβ). Quelques-uns possèdent des plans très minces modifiant les arêtes, peut-être des hémiprismes ; d'autres en avaient qui semblaient être des dômes. Sur un des cristaux les mieux formés, où ces petits plans manquaient presque totalement, j'ai mesuré les angles A = 87°30′, B = 124°12′, C = 82°44′ ; d'où l'on calcule $\angle \alpha$ = 91°56′, $\angle \beta$ = 124°10′, $\angle \gamma$ = 82°54′. Avec le secours de M. le prof. Behrens de Delft, que je tiens à remercier ici, j'ai examiné les propriétés optiques. Je remarquais alors que les plans opposés ne sont pas complètement parallèles entre eux, mais les écarts sont très faibles.



Le signe optique est positif ; la réfraction double est si forte que, même en employant les plaques les plus minces, on ne peut voir les colorations qu'avec une plaque de gypse du 5me ordre. Une plaque parallèle à O P, examinée attentivement, démontra que les cristaux sont formés de macles polysynthétiques.

Hexylaminoformiate éthylique normal.

Pour obtenir ce composé, je dissolvais l'hexylamine dans trois fois son poids d'eau, et j'ajoutais goutte à goutte l'éther chloroformique éthylique en refroidissant avec de la glace. J'employais une molécule de l'éther chloroformique sur deux de l'amine. Il se formait une couche huileuse qui fut séparée le jour suivant, et la solution aqueuse fut épuisée par l'éther. La solution éthérique laissa après distillation un peu d'uréthane qui fut réunie à la quantité principale, et séchée par du carbonate de potassium fondu. Par des distillations fractionnées répétées j'obtins enfin l'uréthane pure, exempte de chlore, comme un liquide bouillant entre 232° et 234° sans correction, et d'un poids spéc. de 0.915 à 15° C. C'est un liquide incolore, épais, donnant par l'analyse les chiffres suivants :

0.2768 gr. donnèrent 0.2750 gr. H_2O et 0.6331 gr. CO_2.
0.3914 „ „ 28.2 c.c. d'Az à 17° et sous 760 m.m. (à 0°).

Donc :	trouvé		calculé pour $C\begin{cases}Az\,H\,C_6H_{13}\\ O\\ O\,C_2H_5\end{cases}$
	62.35	C	62.42
	11.01	H	10.98
	8.36	Az	8.09

Le rendement n'était que de 39 p. 100 environ. Malheureusement j'ai négligé de déterminer le point de congélation.

En préparant une plus grande quantité, je l'ai fractionnée dans le vide après l'avoir séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Sous 55 m.m. elle distillait à 154°, non corrigé. Le poids spéc. était un peu plus élevé, à savoir 0.9231 à 15°, et l'analyse démontra qu'elle était moins pure. Cette quantité se solidifia aisément par refroidissement et fondit à —6$\frac{3}{4}$°.

Le rendement était d'environ 60 p. 100.

Hexylnitraminoformiate éthylique normal.

Ce corps fut obtenu d'abord en dissolvant lentement et en agitant continuellement l'uréthane dans quatre fois son poids d'acide azotique réel, refroidi par de l'eau. La solution qui n'avait dégagée aucune trace de vapeurs rutilantes fut versée sur des cristaux de soude humectés d'eau. Des gouttes huileuses se séparèrent et furent dissoutes dans l'éther ; cette solution filtrée et évaporée au bain-marie laissa le dérivé nitré qui, séché dans le vide sur l'acide sulfurique, était pur. Le rendement était de 96 p. 100.

Voici l'analyse :

0.3267 gr. donnèrent 0.2493 gr. H_2O et 0.5915 gr. CO_2.
0.1855 „ „ 0.1395 „ „ „ 0.3361 „ „
0.2731 „ „ 31.5 c.c. d'Az à 20° sous 755 m.m. (à 0°).
0.2634 „ „ 30.1 „ „ „ 17° „ 756 „ (à 0°).

Donc :	trouvé			calculé pour $C\begin{cases}Az\begin{cases}AzO_2\\ C_6H_{13}\end{cases}\\ O\\ O\,C_2H_5\end{cases}$
	49.37	49.43	C	49.54
	8.47	8.35	H	8.25
	13.10	13.17	Az	12.84

Cette nitro-uréthane est un liquide mobile neutre, presque complètement incolore, doué d'une odeur très agréable ; son poids spéc. est de 1.062 à 15° C. Elle ne se laissa pas distiller sans décomposition, même dans le vide, mais on peut la distiller avec la vapeur d'eau. Dans un mélange d'éther et d'acide carbonique elle se transforme à —60° en une masse solide porcelanée, qui ne présenta pas de point de fusion net, quoiqu'elle fût liquide entre —45° et —40°.

J'ai trouvé par des expériences expressément effectuées dans ce but, qu'on peut se servir pour la nitration d'un mélange d'acide azotique incolore de 79 p. 100 avec son volume double d'acide sulfurique, en refroidissant avec de l'eau glacée. 10 gr. d'uréthane, 8 gr. d'acide azotique, 11.5 c. c. d'acide sulfurique, donnèrent un rendement à peu près égal à celui obtenu avec quatre fois le poids de l'uréthane en acide azotique réel.

Hexylnitramine normale.

La nitro-uréthane fut dissoute dans une assez grande quantité d'éther absolu, par lequel on fit passer un courant de gaz ammoniac sec. Le précipité qui se produisit consistait en petites écailles d'un blanc éclatant. Après filtration et dessiccation à l'air, la combinaison fut décomposée par de l'acide sulfurique faible (1 sur 20 d'eau) ; la nitramine qui se sépara fut recueillie dans un entonnoir à séparation et la solution épuisée par l'éther. La nitramine ainsi obtenue est un liquide presque incolore, d'une faible odeur grasse, très peu soluble dans l'eau, à laquelle cependant elle communique une réaction acide ; avec l'alcool et l'éther elle se laisse mêler en chaque proportion. Elle se laisse facilement distiller avec les vapeurs d'eau. Son poids spéc. est de 1.014 à 15°. Refroidie elle se solidifie et fond entre 5°.5 et 6°.5.

L'analyse élémentaire fournit les chiffres suivants :

0.2327 gr.	donnèrent	0.2028 gr.	H_2O	et	0.4194 gr.	CO_2.	
0.2302 „	„	0.2016 „	„	„	0.4166 „	„	
0.2055 „	„	34.8 c.c.	d'Az	à	18°	sous	757 m.m.
0.2549 „	„	43.1 „	„	„	16°.5	„	756 „

Donc :	trouvé			calculé pour $C_6H_{13}AzH.AzO_2$
	49.16	49.34	C	49.31
	9.66	9.73	H	9.59
	19.46	19.53	Az	19.17

Combinaison avec l'ammoniaque. Ce composé forme des écailles blanches, grasses au toucher, très solubles dans l'eau avec réaction alcaline. Il se dissocie à l'air, mais très lentement, car j'ai pu doser la teneur en ammoniaque de la combinaison lavée à l'éther et séchée à l'air, en la distillant avec une solution de potasse caustique. Préalablement j'ai démontré que dans ces circonstances l'hexylnitramine n'est pas décomposée.

En recevant l'ammoniaque dégagée dans une solution d'acide oxalique de force connue, j'ai trouvé que 0.4934 gr. dégageaient 0.0499 gr. d' AzH_3, et 0.6472 gr. 0.0654 gr. Donc : 10.13 et 10.11 p. 100 ; la théorie pour une molécule d'ammoniaque sur une de la nitramine exige 10.43 p. 100.

Sel de potassium. Si l'on ajoute à la nitramine, en suspension dans un peu d'eau, la quantité calculée d'une forte lessive de potasse, elle ne se dissout pas ; il faut pour cela un grand excès de lessive, ce qui produit un précipité cristallisé, probablement le dérivé potassique insoluble dans la lessive. Pour la préparation il vaut mieux opérer en solution alcoolique et précipiter par l'éther ; ce précipité, lavé à l'éther, séché dans le vide, est pur, car 0.3432 gr. donnèrent par évaporation avec de l'acide sulfurique 0.1604 gr. K_2SO_4, et 0.3032 gr. 0.1420 gr. Donc : trouvé 20.92 et 20.97 p. 100 de potassium, calculé 21.19 p. 100.

Le sel forme de fines aiguilles blanches qui, chauffées à 230°, commencent à se fondre, quoiqu'elles ne soient pas encore complètement fondues à 280° ; mais alors il y a un dégagement de gaz. Sur une lame de platine il brûle vivement lorsqu'on le chauffe, mains sans explosion. Il est gras au toucher, soluble dans l'eau, mais avec décomposition considérable ; la solution qui a une réaction très alcaline est précipitée par l'addition d'une lessive de potasse. La solution alcoolique chaude qui de même a une réaction alcaline, dépose par le refroidissement la combinaison sous forme d'écailles nacrées. Le sel n'est pas hygroscopique.

Sel d'argent. Ce sel qui est insoluble dans l'eau fut obtenu en ajoutant une solution d'azotate d'argent à une solution aqueuse du dérivé potassique de la nitramine ; le tout se prend en gelée. En agitant fortement cette masse elle se condense et à la fin on peut la filtrer à la trompe et laver à l'eau. Séché dans

le vide sur l'acide sulfurique le sel fournit dans le dosage d'argent les résultats suivants : 0.3091 donnèrent 0.1745 gr. Ag Cl, et 0.4106 gr. 0.2319 gr. Donc : trouvé 42.47 et 42.49 p. 100 d'Ag, calculé 42.68 p. 100.

Il es très peu soluble dans l'alcool bouillant qui semble le décomposer un peu en produisant un miroir d'argent. Par le refroidissement il se dépose en fines écailles peu colorées qui contenaient encore 42.59 p. 100 d'Ag, et étaient donc assez pures.

Chauffé à 130°—140° il se décompose sans déflagration. Il est peu sensible à la lumière.

Je n'ai pas réussi à obtenir d'autres sels par double décomposition, ni en solution aqueuse, ni en solution alcoolique, avec le dérivé potassique ; les précipités qu'on obtient dans les sels de cuivre et de mercure contiennent plus de métal que la théorie n'exige.

Sel de cobalt. Ce sel se forme sans doute en ajoutant de l'hydroxyde de cobalt récemment précipité à de l'eau tenant en suspension la nitramine ; l'addition d'un peu d'alcool est favorable. Après évaporation j'obtins de fines plaques violettes, qui semblaient se décomposer en les lavant avec de l'éther. Je ne les ai pas analysées.

Action de l'acide sulfurique faible sur l'hexylnitramine.

L'appareil dans lequel j'ai opéré se composait d'un ballon contenant la nitramine et l'acide ; sur 20 gr. de la première 100 c. c. du second (de 2 p. 100). Le ballon était attaché à la partie inférieure d'un réfrigérant à reflux, la partie supérieure était reliée à un récipient entouré de glace, qui portait un flacon laveur contenant du brome et de l'eau. Entre le flacon laveur et le récipient se trouvait un tube avec de la potasse, afin que les vapeurs du brome ne pussent arriver dans le récipient. Dans la première expérience je fis passer les gaz non absorbés qui se dégageaient par de la potasse, et je les recueillis sur du mercure. Ce gaz ralluma immédiatement une allumette, présentant un point en ignition, et se dissolvait presque

complètement dans l'eau ; c'est donc du protoxyde d'azote.

Je fis bouillir le mélange de nitramine et d'acide pendant cinq heures ; la réaction n'est pas encore terminée alors, mais elle s'est beaucoup ralentie. Dans le ballon on trouve après le refroidissement une couche huileuse nageant sur l'acide ; dans le récipient un liquide incolore très mobile, sentant l'essence de pétrole ; dans le flacon laveur un liquide huileux. Le contenu du ballon fut neutralisé à peu près avec de la potasse caustique, puis additionné de carbonate de potassium en excès, et distillé. Le résidu, acidulé de nouveau, et épuisé par l'éther, fournit la nitramine non décomposée, à peu près un huitième de la quantité employée. Ce qui avait passé dans la distillation se composait de deux couches ; après avoir ajouté du carbonate de potassium et séparé la couche surnageante, j'épuisais la solution par de l'éther, ce qui en fournit encore un petit peu. J'avais maintenant trois produits ne contenant pas trace d'azote ; 1° l'*hydrocarbure* condensé dans le récipient, 2°. son *produit d'addition* avec le brome et 3°. la *couche huileuse* du ballon ; le poids de cette dernière était plus que le double du premier.

L'*hydrocarbure* traité avec du sodium métallique, pour le débarrasser de traces d'alcool et d'eau, fut distillé au bain-marie. Son point d'ébullition fut trouvé de 67°.5—68°.5 sous une pression réduite à 0° de 758 m.m. ; son poids spécifique est de 0.683 à 15°.

C'est un liquide incolore, très mobile, très volatil, d'une odeur non désagréable d'essence de pétrole, brûlant avec une flamme fuligineuse, se combinant énergiquement au brome.

L'analyse élémentaire fournit les chiffres suivants :

0.1929 gr. donnèrent 0.2478 gr. H_2O et 0.6054 gr. CO_2.

Donc :	trouvé		calculé pour C_6H_{12}
	85.59	C	85.71
	14.25	H	14.28

Une détermination de la densité de vapeur selon la méthode de Hoffmann dans la vapeur d'eau donna le résultat suivant :

p = 0,0985 gr. ; t_1 100°75 ; v = 86.9 c.c. ; h = 759.2 m.m. ; t = 14°.2 ; h_1 = 321 m.m. ; t_2 = 20° ; h_2 = 445 m.m. — 321 m.m. ; α = 0.00366 ; s = 75 m.m. [1]).

D'où l'on déduit D = 2.904 ; calculé 2.908.

L'hydrocarbure obtenu est donc un hexène et très probablement l' h e x è n e-1 : $CH_3—(CH_3)_3—CH = CH_2$, obtenu pour la première fois par voie synthétique. Pour le moment il n'y a aucune raison à admettre que dans sa formation au moyen d'un dérivé primaire de l'hexane il y ait eu transposition intramoléculaire, isomérisation, ou production d'un cycle. Les données sur ce corps qu'on trouve dans la littérature chimique ne permettent pas de comparaison ; le même cas se présente pour son produit d'addition avec le brome : le 1.2-dibromhexane.

Le *produit bromé*, lavé avec une faible solution de potasse et séché sur du chlorure de calcium fondu, était incolore et avait une odeur éthérique agréable. Dans la distillation sous pression ordinaire il dégageait des torrents d'acide bromhydrique et laissa un résidu charbonneux. Ce qui avait passé à environ 202° fut à nouveau lavé, séché et enfin distillé sous une pression de 18 m.m. ; il passa entre 90° et 93° ; mais il laissa encore un résidu charbonneux. Ce qui avait distillé était un liquide neutre, incolore, d'un poids spéc. de 1.604 à 15°. Un dosage de brome donna 66.12 au lieu de 65.57 p. 100, qu'exige le dibromhexane.

Quant à l'hexène obtenu, j'ai essayé si dans les conditions où je l'avais obtenu il pourrait se transformer en alcool. Je l'ai donc chauffé pendant plusieurs heures, soit à réfrigérant ascendant, soit en tube clos avec de l'acide sulfurique faible (de 2 p. 100), mais je n'ai pu trouver que l'hydrocarbure non attaqué.

La volatilité de ce corps m'en ayant fait perdre beaucoup, je n'en avais plus assez pour essayer avec succès l'oxydation, qui peut être aurait pu fournir la preuve décisive de sa structure.

La *couche huileuse* du ballon, qui devait contenir l'alcool produit par la nitramine, fut séchée avec de l'oxyde de barium et distillée. Le point d'ébullition n'était pas du tout constant,

---

[1]) Ces signes ont la signification de la formule dans Beilstein, Handb. 2e ed. I. p. 18.

et j'ai dû fractionner 17 fois avant d'arriver à séparer ce mélange. Une partie bouillait entre 156° et 158° sous une pression réduite à 0° de 772 m.m. Son poids spéc. était de 0.820 à 15°. L'analyse donna le résultat suivant :

0.2619 gr.	donnèrent	0.3221 gr.	H_2O	et	0.6777 gr.	CO_2.
0.2606 „	„	0.3260 „	„	„	0.6737 „	„
Donc :	trouvé				calculé pour $C_6H_{13}OH$.	
	70.55 et 70.49	C			70.58	
	13.67 13.89	H			13.72	

C'est donc l'h e x a n o l - 1.

Une autre partie bouillait entre 140° et 142° sous une pression réduite à 0° de 766 m.m. Son poids spéc. était de 0.819 à 15°. L'analyse donna le résultat suivant : 0.2371 gr. donnèrent 0.2928 gr. H_2O et 0.6121 gr. CO_2. Donc : trouvé C 70.39 H 13.70, calculé pour $C_6H_{13}OH$ C 70.58 H 13.72.

C'est donc encore un h e x a n o l, isomère du précédent, bouillant à 16° plus bas. J'ai tâché de démontrer que c'est un alcool secondaire. J'en ai transformé une partie moins pure en iodure que j'ai traité avec de l'azotite d'argent. Le produit nitré, ainsi obtenu, donnait la réaction des pseudonitrols. J'ai comparé la réaction avec celle produite par l'iodure d'hexyle obtenu avec la mannite, qui donne la même coloration bleue. Reste à savoir si l'hexanol obtenu est 2 ou 3. Quoiqu'il soit le plus probable que c'est l'hexanol 2, je n'en avais pas assez pour fournir des preuves décisives.

J'ai seulement essayé si les alcools obtenus pouvaient fournir dans les conditions où je les avais obtenus l'hydrocarbure non saturé. Je les ai fait bouillir pendant six heures avec de l'acide sulfurique de 2 p. 100, mais je les ai retrouvés intacts, sans trace de produits plus volatils.

Une troisième partie bouillait entre 218° et 221° sous une pression réduite à 0° de 761 m.m. Je n'en avais pas assez pour déterminer le poids spécifique. L'analyse élémentaire donna les chiffres suivants :

0.3040 gr.	donnèrent	0.3810 gr.	H_2O	et	0.8579 gr.	CO_2.
0.3158 „	„	0.3971 „	„	„	0.8932 „	„

Donc : trouvé C 76.94 et 77.13, H 13.91 et 13.96 p. 100, chif-

fres qui correspondent assez bien à ceux qu'exigerait un éther dihexylique, à savoir : C 77.41 et H 13.97.

La densité de vapeur selon la méthode de Hofmann dans la vapeur de nitrobenzène donna D = 6.372 ; calculé pour un éther dihexylique 6.44.

C'est donc bien un éther dihexylique, mais on ne saurait dire lequel ; encore il serait possible que ce soit un mélange d'éthers isomères.

Ainsi qu'on l'aura remarqué, j'ai obtenu dans la décomposition de l'hexylnitramine par l'acide sulfurique faible un plus grand nombre de produits que je ne pouvais en attendre selon les résultats obtenus par M. Dekkers[1]) et par M.M. Franchimont et Klobbie [2]) avec quelques dinitramines. C'est surtout la production d'un alcool secondaire qui me semble être du plus grand intérêt. D'abord il est maintenant très vraisemblable que les glycols obtenus dans la décomposition des dinitramines ont été des mélanges. Ensuite la décomposition des nitramines ressemble à celle des nitrites des amines primaires ou des nitrosamines [3]). La réaction n'est plus si simple que l'on avait cru au premier abord. Elle est composée de plusieurs réactions qui se passent en même temps ou successivement. Admettant une transformation préalable de la nitramine en composé diazoïque $C_6H_{13}Az.AzOH$, on comprend la formation de l'alcool

primaire et du protoxyde d'azote. Mais l'alcool primaire ne se transformant pas en hydrocarbure non saturé dans les circonstances où j'ai opéré, et l'hydrocarbure non saturé que j'ai obtenu ne se transformant pas en alcool secondaire dans ces mêmes circonstances, la production de ces deux corps reste non éclaircie.

La production de l'hydrocarbure non saturé pourrait se

---

[1]) Ce Rec. **9**, p. 98.

[2]) Ce Rec. **7**, p. 246, 350, 353 et Acad. Royale des Sciences à Amsterdam, Séance du 29 Juin 1889. Procès verbal.

[3]) Comparez aussi les travaux plus récents de Demjanow. Mon travail sur l'hexylnitramine et sa décomposition par l'acide sulfurique faible était déjà terminé en 1892.

faire par dédoublement de la nitramine en nitramide $AzH_2 . AzO_2$ (se décomposant en Az_2O et H_2O) et en hydrocarbure non saturé ; mais l'hydrocarbure obtenu ne se transformant pas dans les conditions de l'expérience en alcool secondaire, la production de celui-ci reste encore obscure. On pourrait recourir à l'état naissant de l'hydrocarbure et admettre que dans cet état il aurait la faculté de se combiner à l'eau. Cependant je ferai remarquer que ni la structure de l'alcool secondaire, ni celle de l'hydrocarbure ont été fixées rigoureusement ; une isomérisation dans les conditions de l'expérience n'est pas non plus exclue. Si l'hexène-1 qui doit se former d'abord se transforme en hexène-3, celui-ci devrait fournir par addition d'eau l'hexanol-3, tandis que l'hexène-1 fournissait l'hexanol-2.

J'ai encore fait réagir le chlorure benzènesulfonique sur le sel d'argent de l'hexylnitramine, mais je n'ai pas obtenu l'hexylbenzènesulfonnitramide. L'hexylnitramine ne se combine pas à l'aldéhyde ordinaire et ne la polymérise pas ; elle ne dépolymérise pas non plus la paraldéhyde, elle ne fournit pas de combinaison avec le chloral, au moins dans les conditions où je me suis placé dans les trois dernières expériences, c'est à dire à la température ordinaire.

Action d'une lessive caustique sur quelques nitramines.

En chauffant le sel de potassium de l'hexylnitramine, 1 gr., avec 20 c.c. d'eau en tube clos au bain-marie pendant 24 heures, il ne s'était produit aucune trace de gaz et dans le liquide qui, par addition d'acide sulfurique, sépara la nitramine, je ne pus trouver aucune trace d'acide nitrique, ni par l'indigo, ni par le sulfate de fer.

En chauffant 1 gr. de l'hexylnitramine et 5 gr. de potasse avec 50 c. c. d'eau pendant 6 heures à un réfrigérant à reflux, il ne se dégageait pas de gaz et pas de vapeurs alcalines. Le liquide examiné comme auparavant ne donna que des indices douteuses de la présence d'acide azotique. Après y avoir ajouté encore 5 gr. de potasse, et après une nouvelle ébullition de six heures, le liquide sépara par le refroidissement

le sel potassique de la nitramine, et la solution ne contint encore que des traces douteuses d'acide azotique. Une nouvelle ébullition de six heures n'y changea rien. Les réactions si sensibles sur l'acide azoteux avec l'acide sulfanilique et la β-naphtylamine, et celle avec la m-phénylènediamine, étaient à peine perceptibles.

Des essais avec la monométhyl-, la monoéthyl- et la monopropylnitramine conduisirent à un résultat analogue. On peut donc conclure que dans ces conditions les nitramines acides ne sont pas décomposées.

Tout autre est le résultat avec les nitramines neutres.

Si l'on fait bouillir la diméthylnitramine avec une lessive de potasse de 5 p. 100, il se dégage bientôt une vapeur alcaline qui, recueillie dans un peu d'alcool, donne en y ajoutant une solution alcoolique de dinitrobromobenzène (1. 3. 4) des aiguilles jaunes se fondant, après être recristallisées, à la même température que la dinitromonométhylaniline. En distillant la solution alcaline après une chauffe de 4 heures, on obtient un liquide aqueux alcalin, donnant très nettement les réactions caractéristiques des amines primaires, à savoir la production de carbylamine et celle de sénévol. La solution alcaline elle-même donne après addition d'acide sulfurique une forte décoloration d'indigo et une forte coloration de sulfate de fer ; après addition d'acide acétique elle sépara abondamment l'iode de l'iodure de potassium. Il s'est donc formé de l'acide azoteux et de la monométhylamine.

Pour rechercher ce qu'était devenu le groupe méthyle éliminé, j'ai chauffé la diméthylnitramine de 110°—115° en tube clos pendant six heures et demie avec une lessive potassique d'environ 12 p. 100 ; c'est à dire sur 5 gr. de la nitramine 10 gr. de potasse et 75 c.c. d'eau. Le contenu du tube fut distillé aussi longtemps qu'il se dégageait des vapeurs alcalines. Le résidu A contient alors les acides formés dans la réaction. En distillant le liquide alcalin qui avait passé d'abord après saturation avec de l'acide sulfurique, on obtint un résidu B, contenant les amines à l'état de sulfates, et les corps volatils neutres dans le liquide distillé. Ce dernier liquide fut fractionné et la partie la plus volatile, environ 10 c.c., fut agitée avec du

chlorure de benzoyle et de la soude ; j'obtins quelques gouttes d'un liquide huileux, dont l'odeur ressemblait à celle du benzoate de méthyle. Voulant les distiller elles se décomposaient en noircissant à environ 200°. Quoiqu'il soit possible qu'elles aient contenu du benzoate méthylique, la présence de l'alcool méthylique dans les produits de décomposition de la diméthylnitramine n'est cependant pas rigoureusement démontrée par ce résultat.

Le résidu A contenant les acides formés fut bouilli avec de la poudre de zinc et de la potasse jusqu'à ce qu'il ne dégageât plus d'ammoniaque, et qu'un échantillon saturé par l'acide acétique ne séparât plus d'iode de l'iodure de potassium ; ce traitement avait pour but de détruire l'acide azoteux. Après filtration et addition d'acide sulfurique faible, je distillai le liquide et j'obtins une liqueur acide qui fut saturée exactement par de la potasse, et évaporée jusqu'à un petit volume. Dans ce résidu neutre l'azotate d'argent produisit un précipité d'un blanc sale qui, en chauffant le mélange, noircissait ; le liquide dont se dégageaient de petites bulles de gaz était redevenu acide. Après filtration et neutralisation exacte avec de la potasse on put répéter les mêmes phénomènes, qui démontrent assez la présence d'acide formique.

Le résidu B contenant les amines fut distillé avec de la potasse en recueillant les amines dans l'acide chlorhydrique ; par évaporation j'obtins les chlorhydrates dont une partie fut traitée avec du chlorure platinique en solution très forte ; les plaques jaune d'or hexagones qui s'étaient séparées furent lavées avec de l'alcool absolu et séchées.

0.3114 gr. contenaient 0.1288 gr. de platine, donc 41.36 p. 100 ; la combinaison platinique de la monométhylamine exige 41.22 p. 100.

Une autre partie des chlorhydrates fut épuisée par le chloroforme à chaud. En évaporant la solution chloroformique, et en traitant le résidu avec du chlorure platinique, j'obtins une combinaison d'une tout autre forme que la précédente, de très longues aiguilles prismatiques dont 0.0801 gr. ne contenaient que 0.0311 gr. de platine, c'est à dire 38.82 p. 100 ; le dérivé de la diméthylamine exige 38.91 p. 100. Il s'est donc

formé un peu de diméthylamine; approximativement un centième de la diméthylnitramine employée s'était décomposé avec production de diméthylamine.

Les produits de décomposition de la diméthylnitramine par une lessive de potasse sont donc : l'acide formique, l'acide azoteux, la monométhylamine, un peu de diméthylamine et probablement un peu d'alcool méthylique et d'acide azotique.

La diéthyl- et la dipropylnitramine ne subissaient, par l'ébullition avec une lessive de potasse pendant cinq heures, qu'une décomposition à peine perceptible. Ce fait curieux me fit examiner aussi une nitramine mixte, contenant le groupe méthyle, à savoir la méthylbutylnitramine normale. En la faisant bouillir avec une solution aqueuse de potasse de 12 p. 100, il y avait dégagement de vapeurs alcalines, et dans la solution on put démontrer la présence de l'acide azoteux; mais, même après une bullition de neuf heures, la majeure quantité de la nitramine employée était restée inattaquée. C'est pourquoi je chauffais d'abord en tubes clos à 125° pendant 6 heures, et puis encore 8 heures à 150°. Le contenu des tubes était incolore, et la nitramine avait disparu à peu près. En le traitant comme il a été décrit pour la diméthylnitramine j'obtins le résidu A, contenant les acides formés, un résidu B contenant les amines, et un liquide contenant les produits volatils neutres. Ce dernier donna par un fractionnement répété quelques gouttes distillant entre 80° et 90°, qui donnèrent avec le chlorure de benzoyle un peu de liquide, dont l'odeur ressemblait à celle du benzoate de méthyle, et qui distillait à environ 200° sans point d'ébullition constant.

Le résidu A, après y avoir démontré la présence de l'acide azoteux en grande quantité, fut traité avec de la poudre de zinc et de la potasse; la liqueur fut ensuite acidulée avec de l'acide sulfurique et distillée. Le liquide qui passait était acide, et avait le pouvoir réducteur de l'acide formique. J'en ai préparé le sel plombique bien cristallisé et ressemblant au formiate de plomb. 0.1748 gr. donnèrent 0.1787 gr. de $PbSO_4$; le sel contient par conséquent 69.79 p. 100 de Pb, le formiate 69.69; c'est donc bien le formiate de plomb.

Le résidu B, distillé avec de la potasse, fournit les amines qui, transformées en chlorhydrates, étaient totalement solubles dans le chloroforme ; elles ne contenaient donc pas de méthylamine ou très peu. Une partie, transformée en chloroplatinate, fournit des cristaux différents en forme du chloroplatinate de méthylamine. Lavés à l'alcool et séchés 0.2037 gr. contenaient 0.0714 gr. de Pt ou 35.05 p. 100 ; le chloroplatinate de la butylamine contient 34.99 p. 100 ; c'est donc le dérivé de la butylamine. L'eau mère fournit une seconde et enfin une troisième cristallisation d'une teneur plus forte en platine : 35.90 et 37.83 p. 100. Il est donc probable qu'il se soit formé des traces de méthylamine, mais pas de méthylbutylamine. Le résultat principal est donc la production de butylamine, d'acide formique et d'acide azoteux dans la décomposition de la méthylbutylnitramine par les alcalis.

Il est bien probable que des faits décrits on pourra déduire la règle que les nitramines neutres aliphatiques, contenant le groupe méthyle, sont décomposées par les alcalis avec production d'une amine primaire, d'acide formique, produit par le groupe méthyle, et d'acide azoteux. Cependant la différence entre la facilité, avec laquelle la diméthylnitramine se prête à cette réaction, et la résistance que semble opposer la méthylbutylnitramine normale est remarquable.

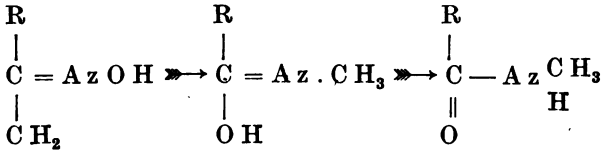
La réaction elle-même n'est pas très claire encore. D'abord, comme ces nitramines sont les dialkylamides de l'acide azotique, on aurait pu attendre la formation d'acide azotique et d'amine secondaire, réaction qui, si elle a lieu, est pourtant si peu notable qu'on n'a pas à s'en occuper. La production d'acide azoteux peut se passer des deux façons suivantes :
soit selon l'équation I :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix}\!\!> Az - AzO_2 + KOH = \begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix}\!\!> AzOH + KAzO_2$$

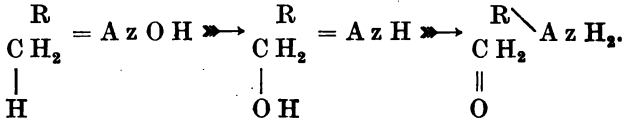
soit selon II :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix}\!\!> Az . AzO_2 + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ R \end{matrix}\!\!> Az + KAzO_2 + H_2O.$$

Dans la première équation figure une dialkylhydroxylamine, pour laquelle on pourrait peut-être admettre un dédoublement quelque peu comparable à la transformation que subissent les cétoximes selon M. Beckmann ; les équations suivantes feront mieux ressortir la ressemblance :



et



Dans la seconde équation figure une amine non saturée, pour laquelle il faudrait admettre un dédoublement après addition d'eau en aldéhyde formique et amine primaire, ce qui en solution alcaline est peu probable selon les recherches de M. Berg.

Dans les deux cas on admet en outre la production d'aldéhyde formique qui devrait donner alors l'acide formique (en même temps que l'alcool méthylique ?) ; mais seul la présence de l'acide a été mise hors de doute, et dans les expériences en tubes clos il ne s'est pas formé de gaz. La production de l'acide formique reste donc non éclaircie suffisamment, et cette difficulté reste même, si l'on voulait admettre une isomérisation de la nitramine sous l'influence de l'alcali, car il manque toujours un atome d'oxygène. Ajoutons que la transformation des aldéhydes aliphatiques par les alcalis, en acides et en alcools correspondants, n'a jamais été démontrée avec rigueur [1]), ainsi que c'est le cas pour les aldéhydes aromatiques.

---

[1]) Du travail de M. Fittig Ann. d. Chem. u. Pharm. **117**, p. 69—80, concernant l'action de la chaux sur la valéraldéhyde et l'oenanthol, on ne saurait tirer cette conclusion.

Il faudra donc de nouvelles expériences pour éclaircir complètement la réaction des alcalis sur les nitramines neutres aliphatiques.

Je réunis enfin dans deux petites tables les données qu'on possède à présent sur deux propriétés physiques des monoalkyluréthanes méthyliques et éthyliques et des alkylnitramines mono-acides.

Comme on s'en apercevra à l'inspection, le poids spécifique dans ces trois séries de corps diminue quand le nombre des atomes de carbone des alkyles augmente, phénomène qu'on a observé depuis longtemps dans d'autres séries de corps homologues et qu'on pouvait attendre ici. Quant aux points de fusion, on remarquera la différence entre les dérivés butyliques isomères, qui est aussi analogue à ce qu'on voit ailleurs. Le point de fusion des nitramines baisse d'abord, puis remonte, si l'on compare entr'elles celles qui contiennent un alkyle normal.

Table I.

Monalkyluréthanes méthyliques et éthyliques.

Poids spécifiques à 15° C.			Points de fusion.	
Alkyle	Méthylique	Ethylique	Méthylique	Ethylique
Hexyle norm.		0.915		—6¾°
Butyle norm.	0.974	0.951	—18°.5 à —17°.5	—22°.5à—21°.5
„ sec.	0.972	0.9495		—14° à —13°
„ iso.	0.9695	0.9465	—23°.5 à —21°	
„ tert.	0.966	0.943	+26¾° à +27¼°	+20°.5à+22°
Propyle norm.	0.992			
(„ sec.)	(0.981)			
Ethyle	1.019	0.9862		
Méthyle	1.065			

Table II.

Alkylnitramines mono-acides.

Alkyle	Poids spéc. à 15°.	Points de fusion.
Hexyle norm. prim.	1.014	+ 5°.5 à + 6°.5
Butyle norm. prim.	1.0665	— 0°,5 à + 0°.5
„ „ sec.	1.066	— 34°.5 à — 33°
„ iso prim.	1.142	+ 32°.2
Propyle prim,	1.102	— 23° à — 21°
(„ sec.)	(1.098)	— 4°
Ethyle		+ 3°
Méthyle		+ 38°

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la formation de l'hydrosulfite de sodium par le courant électrique,

PAR *M.* E. H. EKKER.

Comme les recherches de Schönbein et de Erdmann[1]) l'ont déjà démontré, ce sel se forme par l'électrolyse d'une solution du bisulfite de sodium.

Il va sans dire que l'hydrogène à l'état atomique opère la réduction, et que l'oxygène, se formant à l'électrode positive, oxyde tant soit peu le bisulfite de sodium, qui se présente en surabondance.

Dans ces solutions bisulfureuses l'acide hydrosulfureux libre doit se former, ce qui aura lieu de même, comme on le conçoit aisément, quand la solution contient de l'acide sulfureux.

Il s'ensuit donc, que l'électrolyse pourrait avoir lieu suivant l'équation :

$$6\,NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2S_2O_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Toutefois il se pourrait aussi, que le sel acide $NaHS_2O_4$ se formât suivant l'équation :

$$3\,NaHSO_3 = H_2O + Na_2SO_4 = NaHS_2O_4.$$

Les données quantitatives sur la formation de l'hydrosulfite par électrolyse font défaut ; par conséquent la question,

[1]) Voir Ber. 27, 2714,

si l'électrolyse peut fournir une méthode pour la préparation de cette matière si fréquemment employée, ne saurait être décidée que par l'expérience. J'ai entrepris ce travail et je donne dans cette note les résultats que j'ai obtenus.

Comme un courant électrique d'un seul Ampère rend libre m. gr. 0,623 d'hydrogène par minute, et par conséquent peut former tout au plus

$$\text{m. gr. } 0.623 \times \frac{173.8}{2} = \text{m. gr. } 54.13 \text{ de } Na_2S_2O_4$$

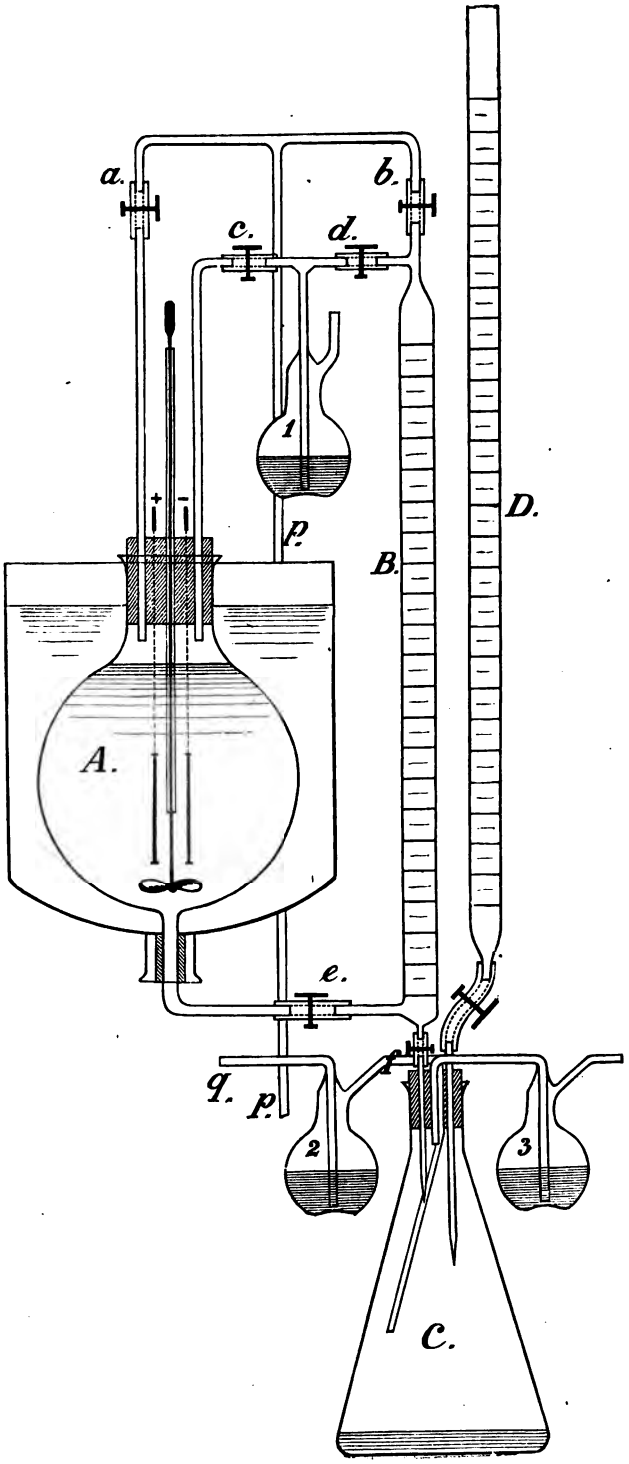
par minute, on peut calculer quelle quantité de l'hydrosulfite de sodium peut se former durant l'expérience.

L'intensité du courant électrique appliqué pouvait être évaluée par l'augmentation du poids de l'électrode négative d'un voltamètre, en rapport avec le laps de temps, qu'il faut à la déposition du cuivre ; le courant électrique d'un seul Ampère déposant m. gr. 19.68 de cuivre par minute. Il fallait que l'intensité du courant fût constante en ce cas, et l'indication invariable de la boussole prouva que dans les expériences le courant répondait à cette condition.

Une batterie d'accumulateurs fut choisie comme source de l'électricité.

L'appareil, dans lequel se fait l'électrolyse, devait rendre l'exclusion complète de l'oxygène atmosphérique possible, aussi bien pendant la préparation que pendant la détermination quantitative de l'hydrosulfite. Ce but fut atteint par l'arrangement suivant (voir la figure).

Dans le ballon de verre A, entouré d'un réfrigérant, se trouvait la solution du bisulfite de sodium. Deux électrodes de platine, dont chacune avait une circonférence de 12 centimètres carrés à peu près, y furent introduites à la distance d'un centimètre l'une de l'autre. Une baguette de verre, dont l'extrémité inférieure était courbée en spirale et qui tournait dans un tube de verre, fut mise en mouvement durant l'électrolyse, pour garantir l'homogénéité de la solution en A. La burette B, contenant environ 22 c.c., communiquait par un tube de caoutchouc et un tube de verre très étroit avec le flacon C, où se faisait la détermination volumétrique de l'hydrosulfite


a.
b.
c.
d.
1
p.
B.
D.
A.
e.
q.
p.
2
3
C.

formé. Une pince en f permettait de supprimer la communication entre B et C. Ce tube de jonction avait une capacité d'environ 0,2 c. c. ; je le négligeai dans la calculation ultérieure.

En a, b, c, d et e, les tubes de verre étaient reliés par des tubes en caoutchouc munis de pinces. Il était assez facile de soustraire un volume déterminé, savoir 20 c. c., au contenu du ballon A, après avoir rempli B de gaz d'éclairage exempt d'air atmosphérique. On n'avait qu'à ouvrir les pinces a et d et à fermer c et b ; après ces manipulations la burette B pouvait être remplie jusqu'à zéro, en ouvrant avec précaution la pince e.

Après avoir fermé d et a, et ouvert c et b, le volume de 20 c. c. pouvait être transporté, en ouvrant un instant f, de la burette B dans le flacon C, qui était rempli auparavant de gaz d'éclairage exempt d'air atmosphérique. On introduisait ce gaz par les tubes p et q ; dans les bouteilles à laver, 1, 2 et 3 se trouvait une solution d'hydrosulfite de sodium.

La burette D contenait la solution de ferricyanure de potassium, qui servait à la determination volumétrique de l'hydrosulfite.

Chaque fois, après l'expiration de 30, 60, 90 et 120 minutes, une quantité de 20 c. c. du liquide du ballon A était titrée à l'aide du ferricyanure de potassium.

Avant de mesurer une nouvelle quantité de 20 c. c., le restant fut expulsé de la burette B et introduit de nouveau dans le ballon A, ce qui se faisait en ouvrant la pince e, après avoir fermé a et d et ouvert c et b. En agissant de la sorte, on avait la certitude de transporter 20 c. c. du liquide homogène du ballon A dans le flacon C, tandis que le contenu du tube à jonction f devait être négligé.

La quantité de la solution du bisulfite de sodium, versée au début de l'expérience dans le ballon A, s'élevait constamment à 250 c. c.

La solution du ferricyanure de potassium contenait 65.77 gr. de $K_6 Fe_2 Cy_{12}$ par litre, et indiquait donc 17.38 m. gr. de $Na_2 S_2 O_4$ le c. c. [1]).

En employant w, x, y, z, c. c. de la liqueur titrée après 30,

---

[1]) Ce Rec. 13, p. 36.

60, 90 et 120 minutes expirées, la quantité de l'hydrosulfite de sodium, indiquée par titrage, s'évaluait donc :

après l'expiration de 30 minutes à $\frac{250}{20}$ w. 17.38 m. gr., après 60 minutes à $(w + \frac{230}{20} x)$ 17.38 m. gr., après 90 minutes à $(w + x + \frac{210}{20} y)$ 17.38 m. gr., et après 120 minutes à $(w + x + y + \frac{190}{20} z)$ 17.38 m. gr.

Les nombres ainsi trouvés ont été réunis dans un tableau (voir p. 58).

L'électrolyse a aussi été appliquée à une solution saturée de SO_2 ; après 30 minutes il s'était formé un précipité de soufre très dense, et l'acide hydrosulfureux avait disparu. Pendant longtemps la solution conserva sa transparence durant l'électrolyse, mais elle devint jaunâtre, comme on le conçoit aisément. La précipitation du soufre se faisait plus tôt que dans le premier cas, durant l'électrolyse de la dite solution de SO_2, diluée d'une quantité égale d'eau. Toutefois, après le laps de 15 minutes, l'acide hydrosulfureux ne pouvait plus être démontré non plus dans le liquide.

Un développement de gaz aux électrodes se faisait toujours plus ou moins observer durant les expériences mentionnées. Ce développement augmentait avec l'intensité du courant et la dilution du liquide conducteur.

L'application d'une plus grande intensité des courants électriques avait des inconvénients ; en outre, de très intenses courants occasionnaient une telle élévation de la température de la solution du bisulfite, que la subsistance du produit formé était en danger.

Le rendement dans mes expériences est tellement insignifiant, que l'électrolyse de solutions de bisulfite de sodium, du moins à électrodes non séparées, ne saurait constituer la méthode pour la préparation de l'hydrosulfite de sodium ; ajoutons que la méthode, jusqu'ici universellement suivie pour

Nature de la solution du bisulfite de sodium qui fut examinée. Intensité du courant électrique.	Laps de temps après lequel le dosage de 20 c.c. de la solution hydro-
Solution bisulfureuse, contient 24 p. 100 de Na HSO_3 ; exempte d'acide sulfureux. 3500 m. grammes de cuivre se déposent en 120 minutes. Intensité du cour. = 1,48 A.	30 60 90 120
Solution bisulfureuse, contient 24 p. 100 de Na HSO_3 ; exempte d'acide sulfureux. 4220 m. grammes de cuivre se déposent en 120 minutes. Intensité du courant = 1,78 A.	30 60 90 120
La même solution après l'addition de 40 gr. de Na OH par litre. 3760 m.grm. de cuivre se déposent en 90 min. Intensité = 2,12 A.	30 60 90
Solution saturée de N a HSO_3, p. sp. 1,34 ; contient S O_2. 2671 m. grm. de cuivre en 90 minutes. Intensité = 1,51 A.	30 60 90
Solution bisulfureuse, contient 5 p. 100 de Na HSO_3 ; exempte d'acide sulfureux. 1620 m. grm. de cuivre en 90 min. Intensité = 0,91 A.	30 60 90

$K_6 Fe_2 Cy_{12}$, employé pour 20 cent. cub. du liquide hydrosulfureux ; en centimètres cubes.	Quantité totale de $Na_2 S_2 O_4$ indiquée par la liqueur titrée, en milligrammes.	Quantité maximale de $Na_2 S_2 O_4$, calculée de l'intensité du courant et de la durée de l'expérience, en milligrammes.	Relation entre la quantité trouvée et la quantité calculée de $Na_2 S_2 O_4$; en centièmes.
4	869	2403	36 p. 100
7.9	1648	4807	34 „ „
10.7	2159	7210	30 „ „
9	1859	9613	19 „ „
4	869	2890	30 p. 100
7.7	1608	5781	28 „ „
7	1481	8671	17 „ „
3.1	837	11562	7 „ „
6	1303	3443	38 p. 100
11.6	2423	6885	35 „ „
15.1	3061	10328	29 „ „
4.6	999	2452	41 p. 100
2.8	639	4904	13 „ „
1.9	475	7356	6 „ „
1.7	369	1478	25 p. 100
2.3	489	2955	16 „ „
2.4	507	4433	11 „ „

gagner cette substance réductrice, produit des rendements de 90 p. 100 et davantage de la quantité calculée de $Na_2 S_2 O_4$.

L'électrolyse quantitative, où les deux électrodes se trouvent dans les liquides séparés, offre des difficultés qui ne sont pas facilement vaincues.

Lab. chim. de l'école textile à Enschedé.

Janvier 1895.

Sur quelques combinaisons du trinitrobenzène symétrique,

PAR *M.* P. VAN ROMBURGH.

On sait par les recherches de M. Hepp [1]) sur le trinitrobenzène s., que ce corps se combine avec les amines aromatiques en fournissant des produits colorés, facilement décomposables par les acides. Dans le cours de travaux que j'ai faits dans les dernières années, j'ai trouvé que ce ne sont pas seulement les amines aromatiques proprement dites qui fournissent des produits d'addition avec ce benzène trinitré, mais que quelques autres corps ajoutés se comportent d'une manière analogue.

Le trinitrobenzène que j'ai employé avait été préparé selon la méthode de M. Hepp avec une petite modification. Pour séparer le trinitrobenzène sym. de son isomère 1. 2. 4 et du dinitrobenzène inaltéré, je traitai la solution alcoolique par la diméthylaniline. Le produit d'addition avec cette base est encore moins soluble que celui avec l'aniline, et l'on évite la formation de la dinitrodiphénylamine. En le lavant par l'alcool et en le décomposant par l'acide chlorhydrique dilué, on obtient le trinitrobenzène s. à l'état pur. Dans les derniers temps je me suis servi encore de trinitrobenzène s., provenant de la maison Kahlbaum de Berlin.

Trinitrobenzène s. et brucine.

En mêlant une solution de brucine dans l'alcool avec du trinitrobenzène dissout à chaud dans le même dissolvant, et en ayant soin d'employer un excès de brucine, on obtient de fines aiguilles colorées en brun-rouge et douées d'un bel

[1]) Hepp. Ann. d. Chemie 215, p. 356.

éclat. Quand le trinitrobenzène est en excès, la combinaison est souvent souillée par les cristaux jaune blanc de celui-là. Le point de fusion des aiguilles est à 158°. La fusion est accompagnée d'une décomposition. La combinaison se compose de molécules égales des deux produits. Voici l'analyse :

0.400 gr. sont traités par l'acide chlorhydrique. Le trinitrobenzène qui se sépare est recueilli sur un filtre taré, tandis que la liqueur acide est épuisée par l'éther pour en extraire une petite quantité qui s'est dissoute. Poids du trinitrobenzène 0.138 gr.

Soit en centièmes : 34.5.

Théorie pour $C_{23} H_{26} A z_2 O_4 + C_6 H_3 (A z O_2)_3$: 35.09.

La strychnine ne se combine pas au trinitrobenzène dans les mêmes conditions.

Avec la morphine, la quinine, la quinidine, l'hydrastine je n'ai pu obtenir de produit d'addition ; la daturine, la carpaïne, la codéine, en solution alcoolique, ont donné une coloration rouge plus ou moins foncée, sans fournir cependant de produit net.

Trinitrobenzène s. et indol.

Il y a quelques mois, ayant entre les mains de l'indol — que j'avais obtenu pendant des recherches qui m'occupent encore — je pus constater que ce corps se combine très facilement au trinitrobenzène symétrique, en donnant de belles aiguilles colorées jaune d'or. Il suffit de verser une solution alcoolique d'indol dans une solution tiède de trinitrobenzène dans le même dissolvant, pour voir se former ce nouveau composé. Le point de fusion est à 187°. Le corps se compose de molécules égales des deux substances. Dans la préparation du produit 0,240 gr. d'indol m'ont donné 0.652 gr. (calculé : 0,677 gr.).

L'analyse élémentaire a fourni le résultat suivant :

0.252 gr. donnèrent 0.4768 gr. $C O_2$ et 0.0748 gr. $H_2 O$.
0.2488 „ 41 C.C. d'azote à 27°, press. bar. corr. 738 m.m.

Trouvé :		Théorie pour $C_8 H_7 A z + C_6 H_3 (Az O_2)_3$:
3.29	H	3.03
51.5	C	50.9
17.23	A z	16.97

L'acide chlorhydrique ne décompose pas le produit d'addition. En traitant une solution alcoolique avec la benzidine, il se forme des cristaux noirs d'une combinaison de cette base avec le trinitrobenzène, et une partie de l'indol est mise en liberté.

Un échantillon d'indol [1]) d'une autre provenance m'a donné des aiguilles jaunes d'un même aspect, dont le point de fusion est le même (187°).

Trinitrobenzène s. et scatol.

En faisant réagir en solution alcoolique le scatol sur le trinitrobenzène, on obtient de fines aiguilles d'un beau rouge. peu solubles dans l'alcool. Le point de fusion est à 183°. En opérant avec 0.15 gr. de trinitrobenzène et 0.11 gr. de scatol, j'ai obtenu 0.22 gr. du produit rouge. La liqueur alcoolique renfermait encore une petite quantité de scatol; l'addition d'une solution de trinitrobenzène donnait de nouveau quelques centigrammes d'aiguilles rouges. De ces expériences je conclus, que le produit d'addition se compose de molécules égales des deux substances.

Trinitrobenzène et pyrrol.

Vu la facilité avec laquelle l'indol et le scatol se combinent avec le trinitrobenzène symétique, je pensais qu'il en serait de même pour le pyrrol. L'expérience a parlé en faveur de cette hypothèse. En chauffant du pyrrol avec le trinitrobenzène en présence d'une petite quantité d'alcool éthylique, on ontient un liquide coloré en rouge qui, après le refroidissement, dépose de longues aiguilles jaunes douées d'un grand éclat. Quand la solution est fort concentrée on peut obtenir une bouillie de très fines aiguilles. La combinaison est peu stable ; en exposant les cristaux à l'air, ou en les introduisants dans l'alcool, ils perdent le pyrrol.

---

[1]) Je dois cet échantillon, de même que ceux du scatol et du pyrrol, à l'obligeance de M. Franchimont, à que j'en témoigne toute ma reconnaissance.

Elle fond à 95° et se compose de molécules égales des composants. L'analyse m'a donné le résultat suivant :

0.1468 gr.[1]), exposés à l'air pendant un jour et puis chauffés pendant quelques minutes à 100°, ont perdu 0.0348 gr.
0.101 gr.[2]) ont perdu 0.0243 gr.

Donc :	Trouvé	Théorie pour $C_4 H_5 Az + C_6 H_3 (Az O_2)_3$).
	23.7	23.93
	24.06	

Trinitrobenzène s. et dérivés de la série pyridique.

Ni la pyridine, ni la quinoléine ne m'ont donné de produit d'addition avec le trinitrobenzène. Quand on verse de la pipéridine sur du trinitrobenzène, il y a élevation de température et la masse se colore en rouge foncé[3]). En introduisant la base dans une solution alcoolique de trinitrobenzène, celle-ci se colore en rouge. Je n'ai pas encore réussi à obtenir un produit cristallisé. Par évaporation de l'alcool sous l'exsiccateur, on obtient une masse résineuse solide. En chauffant à l'ébullition un mélange des deux substances, il se manifeste une réaction assez vive ; en enlevant la lampe la masse continue à bouillir.

La nicotine en solution alcoolique donne une coloration rouge avec le trinitrobenzène ; je n'ai pas encore réussi à obtenir le produit d'addition. En chauffant les deux substances la nicotine dissout le trinitrobenzène en se colorant en rouge violet, mais on peut élever la température à 150° sans qu'on voit se produire une réaction vive.

Dans le cas de la pipéridine il ne semble pas invraisemblable que cette base ait agi comme agent réducteur. Avec la phénylhydrazine et le trinitrobenzène la réaction marche d'une

---

[1]) Produit en fines aiguilles.

[2]) Produit en longues aiguilles..

[3]) En employant 1 gr. de trinitrobenzène et 1 c.c. de pipéridine, la température s'élevait de 25° à 60°.

manière analogue, quand on chauffe le mélange qui à froid déjà est coloré en rouge foncé [1]).

Trinitrobenzène s. et nitrodiméthyl-m-phénylènediamine $C_6H_3 . Az H_2 . Az (CH_3)_2 . Az O_2$.
1 5 2

La nitro-diméthyl-m-phénylènediamine avait été obtenue par l'action de l'ammonique sur la dinitro-diméthylaniline (1. 3. 4), p. d. fus. 176°. J'en donnerai la description dans une autre communication. En solution alcoolique elle donne avec le trinitrobenzène une combinaison rouge qui, selon la concentration de la solution chaude, se dépose tantôt sous forme d'un précipité cristallin rouge brique, tantôt sous forme d'une bouillie de fines aiguilles. En contact avec la liqueur mère elle se convertit peu à peu en petits cristaux, doués d'un bel éclat et colorés en rouge cramoisi.

Le point de fusion est à 130° ; cependant à 125° elle commence à se ramollir. Le dosage de l'azote a donné le résultat suivant :

0.2205 gr. donnèrent 44.5 C.C. d'azote à 27°, press. bar. corr. 738 mm.
Trouvé : 21.59 p. 100.
La combinaison $C_6 H_3 (Az O_2)_3 + C_6 H_3 Az H_2 . Az (CH_3)_2$ exige 21.32 p. 100.
J'en ai encore déterminé la composition par voie directe, en la traitant par l'acide chlorhydrique concentré [2]), et en épuisant la masse par l'éther
0.330 gr. donnèrent 0.176 gr. de trinitrobenzène.
Calculé 0.1782 gr.

Trinitrobenzène et nitro-triméthyl-m-phénylènediamine $C_6H_3 . Az H C H_3 . Az (C H_3)_2 . Az O_2$.
1 5 2

La base nitrée avait été préparée par l'action de la méthylamine sur la même dinitro-diméthylaniline (1. 3. 4.). Avec le trinitrobenzène elle donne de petites aiguilles rouges, fusibles à 144°.

Buitenzorg, Jan. 1895.

---

[1]) Barr (Berl. Ber. XX, p. 1497) a démontré, que la phénylhydrazine réagit comme agent réducteur sur quelques phénols nitrés.

[2]) En employant un acide dilué, l'éther contenant du trinitrobenzène dissout aussi de la base nitrée.

Sur la décomposition spontanée de l'acide thiosulfurique,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

C'est un phénomène bien connu qu'en mélangeant des solutions étendues d'un thiosulfate et d'un acide il n'y pas directement une séparation de soufre, mais seulement après un certain temps, dont la durée dépend du degré de concentration de la solution. On admet généralement que l'acide thiosulfurique, mis en liberté, reste tout-à-fait intact jusqu'au moment où le soufre devient visible ; que cet acide ne commence donc à se décomposer lentement que dès ce moment. C'est une opinion qu'entre autres M. Landolt [1]) a exprimée dans plusieurs passages de son mémoire „Sur la durée de l'existence de l'acide thiosulfurique en solution aqueuse."

Or, s'il en était réellement ainsi, ce serait un cas de décomposition bien remarquable au point de vue de la mécanique chimique ; en effet, quand la réaction est traduite par l'équation $H_2 S_2 O_3 = H_2 O + S O_2 + S$, la théorie chimique exigerait que cette décomposition eût lieu dès le premier moment, et que la vitesse de la réaction fût la plus grande au commencement, suivant l'équation bien connue de décomposition unimoléculaire :

$$-\frac{d C}{d t} = K C,$$

où C est la concentration de l'acide à chaque moment, t le temps et K une constante.

Il y a une vingtaine d'années, M. Spring [2]) a émis une opinion

---

[1]) B. **16**, p. 2958.

[2]) Bulletin de l'académie roy. de Belgique 2e série T. 42, N°. 7 ; juillet 1876.

sur la réaction en question, qui expliquerait le phénomène observé. Ce savant admet qu'en ajoutant un acide à un thiosulfate il se forme d'abord un thiosulfate acide qui se décompose en trithionate et de l'hydrogène sulfuré :

$$\begin{array}{l} KSO_3 - S|H \\ KSO_3 - \ \ |SH. \end{array}$$

„.... il est connu — dit M, Spring l. c. — que H_2S décom-„pose les trithionates en engendrant des hyposulfites, par „conséquent les trithionates ne peuvent prendre naissance „dans la réaction précédente que pour autant que H_2S se „dégage et ne se concentre pas dans la liqueur ; aussi, pen-„dant les premiers instants, la liqueur reste-t-elle claire, il „n'y a pas de soufre qui se précipite, l'hyposulfite se trans-„forme en trithionate avec formation de H_2S, dont une „partie se dégage. Mais cet acide sulfhydrique, s'accu-„mulant dans la liqueur, empêche le trithionate de se for-„mer, car il se formerait dans les conditions nécessaires pour „sa destruction, et à partir de ce moment, l'acide hypo-„sulfureux se décompose avec formation d'anhydride sulfureux. „Ce dernier réagit sur l'acide sulfhydrique et le soufre se dépose; „le H_2S est donc détruit et la formation du trithionate peut „de nouveau avoir lieu et ainsi de suite."

Cette hypothèse exige donc la formation primaire de l'acide sulfhydrique, se dégageant en partie ; elle n'est pas admissible dans le cas contraire. Par les expériences suivantes il est prouvé que pas une trace de H_2S ne se forme dans l'action des acides sur un thiosulfate, au moins dans les concentrations employées[2]). J'ai opéré avec du thiosulfate de sodium, purifié par cristallisation. 0.2943 gr. de $Na_2S_2O_3$. 5 aq. exigeaient 11.83 cM³. $^1/_{10}$ N. solution de J. Calculé 11.86 cM³. 0.248 gr. (1 mol. en mgr.) furent dissouts dans 10 cM³ d'eau ; on y ajouta rapidement une quantité équivalente d'acide sulfurique, soit 5 cM.³, d'une solution $^1/_5$ N. en mol. Aussitôt un courant d'air

---

[1]) Il est bien connu, que les thiosulfates donnent H_2S avec l'acide sulfurique concentré. Voir **B. 22,** 1686.

fut dirigé à travers le liquide, passant ensuite par une solution d'acétate de plomb. Il n'y eut pas la moindre formation de Pb S.

J'ai répété cette même expérience en employant 14 gr. de $K_2 S_2 O_3$, dissous dans 300 cM³. d'eau, et en y ajoutant 3 gr. de $H_2 S O_4$, dilués jusqu'à 25 cM.³; et encore avec d'autres proportions d'acide et de thiosulfate, sans obtenir de sulfure de plomb.

La preuve est encore plus convaincante, quand on l'exécute de la manière suivante. On ajoute une à deux gouttes d'acétate de plomb à une solution d'un thiosulfate. Il se forme un précipité de thiosulfate de plomb, se dissolvant dans l'excès du thiosulfate alcalin. Quand on ajoute à cette liqueur une trace de $H_2 S$, on voit apparaître sur le champ du sulfure de plomb. Cependant, quand on acidifie, il se forme bien après quelques instants une opalescence de soufre, mais la liqueur reste parfaitement incolore, preuve qu'elle ne contient point de $H_2 S$.

L'hypothèse de M. Spring est donc écartée. D'ailleurs les expériences de M. Colefax [1]) ont prouvé que dans une solution étendue (moins que $^1/_{10}$ normale) la formation des acides polythioniques n'a lieu qu'en très petite quantité, et que l'acide thiosulfurique se dédouble dans le premier jour seulement selon l'équation :

$$H_2 S_2 O_3 = H_2 O + S O_2 + S,$$

tandis qu'une partie de cet acide existe dans la liqueur, si l'on opère en vase clos, de sorte que le dioxyde de soufre ne peut s'échapper.

M. Colefax a obtenu ces résultats par deux séries de titrages. Il résulte des équations :

$$2 H_2 S_2 O_3 + 2 J = H_2 S_4 O_6 + 2 H J$$
$$H_2 S O_3 + 2 J + H_2 O = H_2 S O_4 + 2 H J$$

---

[1]) **Soc. 1892,** 176.

que d'une part le titre de la liqueur par rapport à une solution de l'iode doit augmenter quand une partie du $H_2 S_2 O_3$ se dédouble, tandis que d'autres part le titre de la liqueur par rapport à une solution alcaline, après la réaction avec l'iode, doit augmenter dans la même proportion, quand le dédoublement en soufre et en $S O_2$ est le seul procès. C'est ce que M. Colefax a trouvé ; il en a tiré les conséquences mentionnées. La présence de l'acide thiosulfurique n'est pas prouvée directement par ce chimiste. Il l'a déduite du fait, que le titre final de la liqueur n'était qu'environ le $1\frac{1}{2}$ du titre initial, tandis qu'il devait être double en cas de décomposition totale de l'acide thiosulfurique. La preuve directe de la présence de cet acide dans une solution de thiosulfate de soude, additionnée d'une quantité équivalente d'acide chlorhydrique, et tenue environ 20 heures à 24° en vase clos, peut être donnée ainsi. La solution fut séparée du soufre par filtration, puis une partie du $S O_2$ chassée par un courant d'air et le liquide neutralisé avant qu'il se troublât. En y ajoutant de l'alcool et un peu d'éther, il se précipita un sel qui, repris par de l'eau, donna, en ajoutant un peu d'acide, un précipité de soufre. La solution du thiosulfate de soude était $^1/_5$ normale en mol., celle de l'acide chlorhydrique $^2/_5$ normale.

On peut encore prouver par une autre méthode que la formation des acides polythioniques est très peu sensible pendant le commencement de la réaction. D'après l'équation $H_2 S_2 O_3 = H_2 S O_3 + S$ le titre acide de la liqueur ne change pas, quand cette réaction est la seule qui s'accomplit. Au contraire, quand il se forme de l'acide trithionique, le titre acide du liquide doit diminuer rapidement, car

$$2 H_2 S_2 O_3 + 3 H_2 S O_3 = 2 H_2 S_3 O_6 + S + 3 H_2 O.$$ [1]

L'acide trithionique est le seul qui puisse se former directement ; en effet on sait qu'on se procure les trithionates en traitant les thiosulfates avec le bioxyde de soufre. Or, j'ai

---

[1]) M. Colefax a prouvé que les acides polythioniques ne se forment qu'après plusieurs jours par l'action du soufre sur l'acide sulfureux.

constaté qu'en mélangeant des volumes égaux (5 cM.³) de solutions $^1/_5$ normale en mol. de $Na_2 S_2 O_3$ et $^2/_5$ normale de H Cl, le titre acide ne diminue que fort lentement. Température 24°.0. Titre initial : 10.0 cM.³ $^1/_5$ normal K O H.

Temps écoulé.	titre.
2 minutes [1]).	10.0
8 „	9.9
20 „	9.7
120 „	9.0
24 heures	8.3

On voit donc que dans cette concentration il y a quelque formation d'acide polythionique, quoiqu'elle s'opère très lentement. Il faut encore observer que les matras n'ayant été fermés que par un bouchon de liège, de qualité excellente il est vrai, la diminution du titre est peut-être trouvée un peu trop forte.

On peut donc admettre comme prouvé que la décomposition de l'acide thiosulfurique est donnée au commencement très sensiblement par l'équation :

$$H_2 S_2 O_3 = H_2 O + S O_2 + S.$$

Mais alors, la mécanique chimique exige que cette décomposition commence immédiatement, et qu'elle soit au maximum au commencement, en se ralentissant peu à peu. En effet, on peut prouver que ces prévisions sont exactes.

Quand on neutralise brusquement une solution de l'acide thiosulfurique, en train de se décomposer, cette décomposition doit s'arrêter instantanément ; car alors on a dans la solution un sulfite et un thiosulfate qui ne réagissent pas l'un sur l'autre. J'ai donc mêlé brusquement 5 cM.³ $^1/_5$ norm. mol. $Na_2 S_2 O_3$ et 5 cM.³ $^1/_5$ norm. $H_2 S O_4$ en molécules. A la température ordi-

[1]) Pour mélanger brusquement les deux liquides en justes proportions, je me suis servi du même artifice que M. Landolt a employé l. c., c'est à dire que j'ai introduit d'abord les 5 cM³. d'acide dans une capsule, couverte à l'intérieur d'une couche de paraffine, à laquelle n'adhère pas de solution aqueuse.

naire (15°—20°) ce mélange se trouble après environ 30 secondes ; 5 secondes après être mêlés j'y ai introduit exactement 2 cM.³ de solution de K O H normale. La réaction était neutre ; néanmoins, quelques secondes plus tard, une légère opalescence se manifesta. Le même phénomène put être observé en y introduisant 2.1 cM³ d'alcali normal ; le liquide réagit alors fortement alcalin.

L'opalescence est naturellement plus forte en terminant la réaction après 10 secondes, donc encore 20 secondes avant que l'opalescence se montre dans les circonstances ordinaires. Par l'excès de l'alcali, elle disparaît après quelques minutes.

L'apparition du soufre après 5 secondes peut être mieux vue en introduisant dans le mélange 5 cM³ d'une solution $^2/_5$ normale de Na_2CO_3 en mol. Je me suis d'abord convaincu que l'acide carbonique ne trouble une solution $^1/_5$ norm. mol. de $Na_2S_2O_3$ qu'après 10 minutes, et que $NaHCO_3$ ne cause pas d'opalescence.

Il suit de cette expérience que les recherches de M. Landolt, citées au commencement de cette note, doivent être interprétées d'une autre manière. Ce savant n'a donc pas mesuré la durée de l'existence de l'acide thiosulfurique, la décomposition commençant directement après sa mise en liberté, mais le temps qui doit s'écouler avant que les molécules (ou atomes) de soufre se soient réunis en conglomérats assez grands pour devenir visibles.

Quant à la seconde prévision, elle peut être réalisée par des titrages avec l'iode. Un excès de solution de l'iode fut introduit brusquement dans le mélange, puis on titra l'excès par du thiosulfate. Titre initial, immédiatement après l'acte de mélange : 10.0 cM³.

Temp. 17° C. environ.			Temp. 24°0 C.			Temp. 31°.5 C.		
temps.	cM³d'J	diff.	temps.	cM³d'J	diff.	temps.	cM³d'J	diff.
1′	10.4	0.4	2′	11.6	1.6	5′	12.7	2.7
5′	11.4	1.0	4′	12.5	0.9	10′	13.55	0.85
10′	12.0	0.6	6′	13.05	0.55	15′	14.0	0.45
20′	12.5	0.5	8′.	13.55	0.5	30′	14.1	0.1
30′	12.9	0.4	10′	13.7	0.15			

On voit donc, comme la théorie l'exige, une diminution assez rapide dans la vitesse de décomposition.

On peut se poser la question, pourquoi l'acide thiosulfurique de décompose, tandis que ses sels sont stables en solution aqueuse. Comme on verra des mesures, communiquées ci-dessous, la plupart des molécules est dissociée, aussi bien dans la solution du sel que dans celle de l'acide libre. Il semble donc naturel de chercher la cause du phénomène en question dans l'action des kations H sur les anions $S_2 O_3$; cette opinion est émise par M. Ostwald. Cependant on peut également supposer que ce sont les molécules $H_2 S_2 O_3$ non-dissociées qui se décomposent, en se scindant en $H_2 O$ et en $S_2 O_2$, ce dernier groupe étant instable en donnant $S O_2$ et S. Quand ainsi une partie des molécules $H_2S_2O_3$ a disparu, l'équilibre entre celles-ci et ses ions est rompu ; il faudra qu'il se forme de nouveau des molécules $H_2 S_2 O_3$ non-dissociées ; mais à mesure que la concentration des ions H et $S_2 O_3$ diminue, la quantité de molécules $H_2 S_2 O_3$ tenant équilibre à ses ions sera de plus en plus faible. Quand enfin la concentration est devenue si petite qu'il n'y a plus de quantité appréciable de molécules non-dissociées, la décomposition sera extrêmement lente, comme le prouve l'expérience. On peut citer à cet égard, outre les recherches de M. Colefax, celles de M. Foussereau [1]) qui constata que la résistance électrique d'une solution acidulée de thiosulfate de soude augmente d'abord rapidement pour ne devenir constante qu'après plusieurs jours.

De la manière suivante j'ai essayé de démontrer lequel de ces deux points de vue est le plus probable. Quand les molécules $H_2 S_2 O_3$ de décomposent, toute cause qui diminue la dissociation doit augmenter la quantité décomposée dans l'unité de temps, la concentration des molécules étant augmentée ; quand ce sont les ions, la même cause doit diminuer

---

[1]) **C. R. 104,** p. 1842.

la dite quantité, la concentration de ceux-ci étant affaiblie. En calculant donc K de l'équation

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

pour trois concentrations de l'acide $C_1 > C_2 > C_3$, on doit trouver $K_1 > K_2 > K_3$, la concentration des molécules $H_2 S_2 O_3$ augmentant plus vite que celle de l'acide entier ; dans l'autre cas, il faut avoir $K_1 > K_2 > K_3$.

J'ai donc déterminé la quantité décomposée pendant la première minute pour les concentrations $^1/_1$, $^1/_2$ et $^1/_5$ normale en mol. $Na_2 S_2 O_3$, en les mélangeant avec des quantités équivalentes d'acide chlorhydrique de $^2/_1$, 1 et $^2/_5$ norm., ce qui revient à des mélanges en volumes égaux des solutions du sel et de l'acide. Par là, la concentration de l'acide thiosulfurique libre est donc réduite à la moitié de celle du sel.

Les dosages de la quantité décomposée furent exécutés par introduction brusque d'un excès de solution d'iode décinormale dans le mélange, et en titrant l'excès d'iode avec du thiosulfate. On voit facilement des équations de p. 69 que l'augmentation du titre donne directement la quantité décomposée.

Pour le calcul on obtient par intégration de (1) — $l. C = K . t +$ Const., d'où pour K dans la première minute

$$l. C - l. C' = K$$

quand C est la concentration initiale de l'acide thiosulfurique, C' celle après une minute.

a. 2 cM.^{3} $^1/_1$ norm. mol. $Na_2 S_2 O_3$ + 2 cM.^{3} $^2/_1$ norm. HCl, mélangés avec un excès d'I $^1/_{10}$ norm. De cette solution d'iode 19.6 cM.^{3} avaient été employés. Concentration initiale $C_1 = 0.490$;

1 minute après l'acte de mélange le liquide exigea 26.50 cM^3. d'J $^1/_{10}$ norm. ; d'où concentration finale $C_1' = 0.316$; donc

$$K_1 = 0.437.$$

b. 4 cM.^{3} $^1/_2$ norm. mol. $Na_2 S_2 O_3$ + 4 cM^3 $^1/_1$ norm. HCl. Concentration initiale $C_2 = 0.245$. Une minute après l'acte de

mélange le liquide exigea 24.1 cM.^{3} $^1/_{10}$ norm. d'J ; donc concentration finale $C_2' = 0.189$; donc

$$K_2 = 0.258.$$

c. 5 cM.^{3} $^1/_5$ norm. mol. $Na_2S_2O_3$ + 5 cM.^{3} HCl $^2/_5$ norm. ; immédiatement après l'acte du mélange la liqueur exigea 9.85 cM.^{3} $^1/_{10}$ norm. d'J. Concentration initiale donc $C_3 = 0.0985$; 1 minute après l'acte du mélange le liquide exigea 10.5 cM.^{3} $^1/_{10}$ norm. d'J. Concentration finale $C_3' = 0.0920$, d'où

$$K_3 = 0.068.$$

On voit donc que K augmente avec la concentration ; mais cette augmentation est beaucoup plus rapide que celle qu'on attendrait, si la cause en fut seulement la diminution de l'ionisation, celle-ci ne variant pas tant dans les concentrations employées ici pour les acides forts en général, donc très-probablement aussi pour l'acide thiosulfurique.

La vitesse de décomposition de l'acide thiosulfurique semble donc être affectée par quelque cause perturbatrice que des expériences ultérieures doivent encore dévoiler.

Mesures de la conductibilité moléculaire de $Na_2S_2O_3$. On les effectua selon la méthode de M. Ostwald[1])

v	μ
32	101.1
64	107.6
128	113.0
256	117.4
512	120.0
1024	120.2

Température 24°.9—25°.0. v est comme d'ordinaire le nombre de litres, contenant 1 équivalent ($\frac{1}{2}$ $Na_2S_2O_3$), M est la conductibilité moléculaire. En employant la petite table de M. Bredig [2]), on trouve pour μ_∞ :

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. **2**, p. 561.

[2]) Zeitschr. f. physik. Ch. **13**, p. 198.

calculé de μ_{32}	126	
,, ,, μ_{64}	128	
,, ,, μ_{128}	129	donc valeur moyenne
,, ,, μ_{256}	129	$\mu\infty = 128$.
,, ,, μ_{512}	128	
,, ,, μ_{1024}	126	

La molécule de $Na_2S_2O_3$ est donc déjà très considérablement dissociée à $v = 32$, comme tout les sels sodiques. En soustrayant de μ_∞ la constante a. (voyez l. c.) pour Na, on obtient pour la vitesse équivalente de l'anion ($\frac{1}{2} S_2O_3$) la valeur

$$a' = 78.8,$$

tandis que M. Bredig (l. c. p. 236) mentionne sous réserve $a' = 91$, valeur déduite de la mesure du thiosulfate de magnésie. Or, cet auteur insiste sur les déviations que présentent souvent les sels de magnésie par rapport à leur conductibilité.

Détermination de la conductibilité moléculaire de $H_2S_2O_3$. Pour la trouver j'ai d'abord mesuré cette grandeur pour, $^1/_{32}$ norm. NaCl, ensuite pour un mélange contenant $^1/_{32}$ norm. NaCl + $^1/_{32}$ aeq. $H_2S_2O_3$, comme on l'obtient en mélangeant des volumes égaux de $^1/_{16}$ norm. HCl et $^1/_{16}$ aeq. $Na_2S_2O_3$. Comme termes de comparaison j'ai déterminé d'une part la conductibilité pour un mélange d'acide acétique et de sel marin, d'autre part pour un mélange de NaCl et H_2SO_4. Voici les résultats.

Température 25°.0.

NaCl; $v = 32$; $\mu_{32} = 104.0$.
NaCl + $C_2H_4O_2$; $v = 32$ (pour chaque combinaison); $\mu_{32} = 113.5$. Donc pour l'acide acétique $\mu_{32} = 9.5$.
NaCl + $\frac{1}{2} H_2SO_4$; $v = 32$ (pour chaque combinaison); $\mu_{32} = 355.8$. Donc pour l'acide sulfurique $\mu_{32} = 251.8$.
$\frac{1}{2}$ $Na_2S_2O_3$ + HCl; $v = 32$ (pour chaque combinaison); $\mu_{32} = 378.6$. Donc pour l'acide thiosulfurique $\mu_{32} = 274.6$.

---

[1]) En allemand : aequivalente Wanderungsgeschwindigkeit.

On conclut de ces chiffres, que la conductibilité moléculaire de l'acide thiosulfurique est du même ordre que celle de l'acide sulfurique, et beaucoup supérieure à celle de l'acide acétique.

Groningue, Février 1895.

Laboratoire de l'Université

Préparation de l'hydrate d'hydrazine,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

La préparation de l'hydrate d'hydrazine d'après MM. Curtius et Schulz[1]) demande un appareil spécial en argent pur, parce que les vapeurs de la substance bouillante attaquent le verre. Il va sans dire que pour cette raison ce corps intéressant est assez mal accessible, sa préparation étant bornée aux laboratoires qui peuvent se procurer cet appareil coûteux. Je crois donc qu'une méthode qui n'exige que les appareils ordinaires du laboratoire présente quelque valeur. Or j'ai pu constater qu'on peut se procurer aisément cet hydrate, soit en solutions concentrées, soit pur, en distillant et en fractionnant à pression réduite. Lorsque la température d'ébullition était abaissée d'environ 50°, le verre de mes appareils n'était pas attaqué et l'hydrate d'hydrazine distillé ne contenait pas de silice.

Dans le but d'opérer avec des volumes de liquide pas trop grands j'ai transformé 150 gr. de sulfate d'hydrazine en bromure (sel beaucoup plus soluble que le sulfate), au moyen de la quantité calculée de bromure de baryum. La solution filtrée (il n'est pas nécessaire qu'elle soit parfaitement limpide) est évaporée jusqu'à ce qu'on obtienne une solution concentrée. La quantité théorique d'une lessive très concentrée de potasse caustique, dont le teneur a été déterminée par titrage, est additionnée peu à peu. La solution est diluée maintenant par le volume égal d'alcool ordinaire, l'on fait refroidir et l'on filtre à la trompe du dépôt de bromure de potasse, qu'on lave avec un peu d'alcool. La solution est distillée d'abord à la pression ordinaire, l'alcool étant recueilli à part, jusqu'à

---

[1]) J. Pr. Ch. 42, p. 522.

ce que le point d'ébullition ait atteint ± 108°. La majeure partie de la base est encore présente dans le résidu ; du bromure de potasse s'est déposé de nouveau, de sorte qu'il vaut mieux filtrer encore une fois la solution refroidie. Les 70 c. c. m. environ obtenus de cette façon sont distillés d'abord à la pression ordinaire, puis à la pression réduite de 121 à 122 m.m. Six portions ont été recueillies :

I	p. d'éb.	108—111°	pression	ordin.	vol. :	± 15	c.c.m.	teneur :	15	p. 100	Az_2H_4O
II	„	111—115°	„	„	„	„ 21	„	„	28	„	„ [1]
III	„	115—118°	„	„	„	„ 16	„	„	52	„	„
IV	„	72—73°	„	121—122	m.m.	„ 11	„	„	77	„	„
V	„	73°	„	„	„	„ 7	„	„	93 1	„	„
VI	„	73—74°	„	„	„	„ 5	„	„	97.5	„	„

Il faut se servir d'un ballon à fractionner à col long, parce que les vapeurs de l'hydrate attaquent un peu le caoutchouc[2]), ce qui ne gêne pourtant pas.

Pour préparer maintenant l'hydrate pur, j'ai ajouté d'un seul coup au mélange des trois dernières portions, chauffé jusqu'à environ 50°, un peu plus (30 gr.) que la quantité d'oxyde de baryum nécessaire pour se combiner à l'eau libre présente (3.3 gr.). M. Curtius a prouvé que cet oxyde n'enlève pas l'eau combinée à la diamide sous forme d'hydrate[3]). Le mélange s'échauffe encore davantage, même jusqu'à l'ébullition. Au refroidissement l'on ajoute 20 à 25 c. c. m. d'alcool éthylique absolu qui ne dissout ni n'altère l'hydrate de baryte[4]). L'on filtre à la trompe et on lave à l'alcool absolu ; la solution est fractionnée ensuite à pression réduite :

I	p.d'éb.	—57°	press.	± 125	m.m.	vol.	± 25	c.c.m.	teneur ;	± 8	p. 100 Az_2H_4O
II	„	57—71°	„	„	„	„	„ 3	„	„	22.7	„
I I	„	71—73°	„	121—125	„	„	„ 3	„	„	72.5	„
IV	„	73°	„	121	„	„	„ 8	„	„	99.7	„

---

[1]) MM. C. et S. ont obtenu une solution distillant entre 106° et 117° qui contenait 11.5 p. 100 Az_2H_4, donc 18 p. 100 d'hydrate.

[2]) C. et S. l. c. p. 523. L'hydrate dissout le soufre du caoutchouc vulcaisé.

[3]) Voir cependant la note p. 83.

[4]) Ce Rec. **11**, p. 117 ; p. 143.

(0.332 gr. de la portion IV = 66.2 c. c. m. H_2SO_4 à $\frac{1}{10}$ n. = 99.7 p. 100 Az_2H_6O). La portion IV se contenait pas de silice.

L'on fera remarquer peut-être que le rendement n'est pas très grand ($\pm$ 22 p. 100)[1]. Or il faut mettre en ligne de compte, que le seul but que je m'étais proposé était de démontrer qu'on peut obtenir l'hydrate d'hydrazine sans avoir recours à un appareil spécial en argent, en opérant à pression réduite et en se servant d'oxyde de baryum. Je n'ai pas fait emploi d'appareils à fractionner spéciaux; je n'ai pas non plus répété les fractionnements [2]). Chaque chimiste peut donc aisément améliorer le rendement. Aussi est-il certain qu'on peut éviter la préparation intermédiaire du bromure. Je pensais au début que le K Br pourrait être séparé à peu près totalement au moyen d'alcool, ce qui n'est pas le cas ; l'hydrate lui-même le dissout aussi facilement (voir la note suivante). En partant par conséquent du sulfate d'hydrazine (le seul sel du commerce), l'on peut tout aussi bien séparer le sulfate de potasse formé par addition d'alcool, ce sel étant près peu soluble dans l'alcool même dilué. De plus M. M. C. et S. ont démontré que la concentration d'une solution plus diluée au moyen d'un ballon à fractionner ordinaire se fait aisément jusqu'à plus d'un tiers du volume original sans perte notable de base [3]).

Amsterdam, Janvier 1895.

---

[1]) Le baryte avait retenu encore un peu de la base.

[2]) C. et S. l. c. p. 525.

[3]) l. c. p. 523.

P.S. J'ai préparé déjà une quantité notable d'hydrate par fractionnement à pression reduite. L'emploi de l'oxyde de baryum n'est pas nécessaire.

Juin 1895.

(*Note pendant la correction.*)

Sur l'hydrate d'hydrazine,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

J'ai fait les expériences suivantes avec l'hydrate d'hydrazine.

A une pression de 26 m. m. la base bout à la température constante de 47°. La composition n'a pas changé sensiblement[1]).

5 c. c. m. d'une solution de l'hydrate, qui en contenait 22.8 p. 100, ont été bouillis à réfrigérant ascendant dans un appareil tout en verre ; la partie supérieure du réfrigérant était mise en contact avec le tube à robinet d'un appareil Städel (servant à recueillir l'azote lors d'une analyse élémentaire) et rempli de potasse. Après une ébullition de 7 h. environ aucune augmentation du volume primitif n'était perceptible après le refroidissement, de sorte qu'il ne se dégageât pas d'azote ; la teneur en base du reste ne s'était pas altérée et la quantité calculée du sulfate fut retrouvée après évaporation de la solution titrée[2]). Elle donnait les réactions de l'hydrazine ; la présence d'hydroxylamine et d'ammoniaque, qui auraient pu prendre naissance d'après l'équation : $Az_2H_6O = AzH_2O + AzH_3$, n'a pas été constatée[3]).

---

[1]) 0.1038 gr. = 20.70 c.c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n = 99.75 p. 100. Il serait intéressant d'étudier les solutions d'hydrate d'hydrazine dans le sens des travaux de M. Konowalow sur les points d'ébullition à pressions variées de mélanges de liquides. Il résulte des expériences de M. Curtius (voir aussi la note précédente) qu'une très petite quantité d'hydrate abaisse notablement la pression des vapeurs d'eau, et fait monter par conséquent considérablement le point d'ébullition. Au contraire, pour les solutions au-dessus de 50 p. 100 d'hydrate, l'eau n'exerce qu'une influence très minime sur les pressions des vapeurs et sur les points d'ébullition.

J'ai commencé cette étude en commun avec M. van Leent.

[2]) Comme le titrage au moyen de tournesol accuse lg formation du sel $(Az_2H_4)^2H_2SO_4$ (Curtius J. pr. Ch. **44**, 101), il est nécessaire d'ajouter le même volume d'acide titré pour faire naitre le sel $Az_2H^4.H_2SO_4$.

[3]) Curtius. J. Pr. Ch. **50**, 316.

Exposé à l'air exempt d'acide carbonique l'hydrate s'oxyde ; des bulles de gaz se développent et la teneur en hydrate s'abaisse lentement ; après 1 jour elle était devenue 95.1 p. 100, après 4 jours 91.2 p. 100, après 10 jours, 86.8 p. 100 (temp. 25° à 30°).

L'hydrate dissout aisément la soude, la potasse et plusieurs sels, p. e. le bromure, l'iodure et le cyanure de potassium, le sulfate d'ammoniaque, le nitrate de baryum, le sulfate de magnésium cristallisé ;

le gaz ammoniaque, le chlorure de sodium et les nitrates de potassium et de plomb sont moins solubles ;

très peu solubles sont le carbonate de potassium sec et le phosphate de sodium cristallisé,

tandis que le sulfate de potassium et les vitriols de cobalt et de zinc ne se dissolvent pas sensiblement.

En diluant la solution de nitrate de baryum, celle-ci ne se trouble pas ; celle du sulfate de magnésium devient opaque après quelque temps, tandis que la solution limpide du nitrate de plomb donne un précipité abondant. Les cristaux rouges du sulfate de cobalt se transforment peu à peu en brun-rouge.

Si l'on met 0.1815 gr. d'hydrate dans un tube à mercure contenant 51 c. c. m. d'oxygène sec, aucun changement de volume n'est perceptible après plusieurs semaines. L'hydrate a disparu cependant en partie, une oxydation ayant eu lieu. Le titrage du résidu demandait 13.2 c. c. m. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 = 0.066 gr. Az_2H_6O ; la base fut reconnue comme telle par ses réactions réductrices et le sel double avec le sulfate de cuivre. Si l'oxydation de la base a eu lieu d'après l'équation $Az_2H_6O + O_2 = Az_2 + 3H_2O$, 51 c. c. m. d'oxygène pouvaient oxyder 0.114 gr. Az_2H_6O ; le résidu calculé est 0.1815 — 0.114 = 0.0675. Trouvé : 0.066. L'oxygène avait disparu.

Le soufre réagit très facilement avec l'hydrate de la diamide ; cette réaction du reste est la cause du fait que la base attaque le caoutchouc vulcanisé. Des solutions, même assez diluées, le dissolvent à la longue en se colorant en jaune-orangé ; l'hydrate lui-même le dissout abondamment (jusqu'au poids égal) avec échauffement et dégagement d'un gaz, probablement de

l'azote. La solution brun-rouge donne un précipité noir avec un sel de plomb ; elle contient par conséquent un sulfure. En ajoutant de l'eau le soufre se précipite en partie ; la solution diluée contient encore de l'hydrazine. J'ai fait aussi un essai provisoire à une température plus élevée ; 2.88 gr. de la solution de 22.8 p. 100 d'hydrate ont été bouillis avec 0.40 gr. (1 at.) de soufre pendant ¼ d'heure. La solution, tout en se colorant en brun-rouge, dégage de l'hydrogène sulfuré (et probablement de l'ammoniaque) ; en ajoutant de l'eau le soufre ne se précipite pas ; ceci arrive cependant en acidulant avec un excès d'acide chlorhydrique, tandis que la solution sent l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée, évaporée et chauffée jusqu'à sec, donnait un résidu blanc, cristallin, d'un chlorhydrate, pesant 0.61 gr. et possédant les propriétés d'un sel d'hydrazine. Une partie de cette base n'avait par conséquent pas été transformée.

Le phosphore semble attaquer aussi l'hydrate d'hydrazine, quoique lentement. Si l'on met un petit morceau de phosphore blanc dans l'hydrate pur, celui-ci se colore peu à peu en jaune, puis en rouge, enfin en brun-violet et en noir ; l'odeur du phosphure d'hydrogène, quoique très-faible, est manifeste. En diluant par de l'eau, des flocons foncés se précipitent.

Je vais étudier de plus près l'action du soufre et du phosphore sur l'hydrazine et son hydrate.

Le sodium réagit immédiatement avec l'hydrate, mais d'une façon moins vive que l'eau. Tandis que la température s'élève, il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Au refroidissement (le sodium étant en excès) il se dépose un corps cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il n'a pas encore été établi si cette substance est le corps $N_2 H_5 O Na$, ou bien simplement de la soude, combinée à l'hydrate, tandis que l'hydrazine mise en liberté s'est décomposée alors en partie à la température un peu élevée en ammoniaque et azote. Il est probable cependant que l'hydrazine libre réagisse aussi avec le sodium. La solution aqueuse de la substance solide donne encore les réactions de l'hydrazine.

Amsterdam, Mars 1895.

Laboratoire de la Marine.

P.S. En poursuivant mes recherches sur l'hydrazine libre (ce Rec. **13**, 433), j'ai trouvé une seconde méthode de préparation simple de cette base. M. Curtius avait établi déjà que l'oxyde de baryum s'échauffe spontanément avec l'hydrate d'hydrazine et qu'il parait déshydrater ce corps. Cependant, en distillant la masse, il constatait que le liquide qui passait était l'hydrate (J. pr. Ch. 42, 525).

Après l'apparition de ma note provisoire sur la base libre M. E. Fischer de Berlin appellait mon attention sur le fait, que la méthylhydrazine $CH_3AzH.AzH_2$, préparée dans son laboratoire[1]), se combine aussi avidement avec de l'eau, mais qu'on peut débarrasser la base de cette eau au moyen d'oxyde de baryum.

Or, vu le résultat négatif des expériences citées de M. Curtius, j'ai essayé si l'application de la distillation à pression réduite ne pourrait pas donner un résultat plus satisfaisant. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi. En distillant à pression réduite la masse formée d'un excès d'oxyde de baryum et d'hydrate d'hydrazine (qui lors de la mixtion s'échauffent spontanément jusqu'à une température surpassant 100° sans dégagement d'un gaz), l'hydrazine à peu près pure passe sous forme d'un liquide un peu épais.

Je vais décrire prochainement les particularités des deu méthodes de préparation de la diamide et quelques-unes de ses propriétés.

Juin 1895.

(*Note pendant la correction*).

---

[1]) v. Brüning, Ber. **21**, 1810 ; Ann. Chem. **253**, 5.

Contributions à la connaissanee des corps aromatiques nitrés.

VII. *Le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées,*

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Il y a une sizaine d'années j'ai examiné, lors de l'étude comparative des trois dinitrobenzènes[1]), la façon dont se comportent les trois isomères par rapport au sodium métallique. J'avais quelque espoir, au début de ces expériences, qu'on réussirait à substituer un des atomes d'hydrogène par un atome de sodium, notamment dans le méta-dinitrobenzène qui contient un hydrogène placé entre deux groupes nitro. Comme le résultat de ces expériences était négatif, je ne l'ai pas publié. Cependant, vu les observations curieuses faites par M. Victor Meyer[2]) en ce qui concerne l'action des alcalis sur les acides di- en trinitrobenzoïques (les AzO_2 en méta), et l'explication que ce savant croit devoir donner provisoirement de ces phénomènes, je désire communiquer les particularités de mes expériences. Du reste je les ai étendues (en commun avec M. F. H. Van Leent) au trinitrobenzène, au trinitrotoluène et au trinitroxylène, dont les trois groupes nitro occupent dans les trois corps les places 1.3.5.

Or, si l'on fait bouillir le sodium métallique avec une solution d'un des six corps polynitrés dans le benzène sec, aucun dégagement d'hydrogène ne se manifeste. Il en est encore de même si l'on opère à une température plus élevée, en se servant du xylène (p. d'éb. 140°). Le ballon qui servait à l'expérience

---

[1]) Ce Rec. **13**, 101 ; **2**, 205, 238.

[2]) Ber. **27**, 3153.

était muni d'un réfrigérant ascendant rodé à l'éméri; le tube de celui-ci était mis en contact, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec le tube à robinet d'un appareil Städel employé pour recueillir l'azote, et rempli d'une lessive concentrée. L'on peut se convaincre ainsi aisément de l'augmentation du volume intérieur de l'appareil après l'ébullition. Celle-ci durait jusqu'à ce que l'équilibre se fût établi et que l'augmentation du volume, due au fait même de l'ébullition, eût cessé, c'est à dire 1 à 2 h. Après le refroidissement l'augmentation du volume primitif n'était que 1 à 2 c. c. m., au lieu de plusieurs dizaines qu'on aurait dû trouver. Des quantités minines de substances brunes amorphes, sous forme de flocons volumineux, solubles dans l'eau et dues probablement aux traces d'humidité encore présentes, sont perceptibles ; de plus la totalité de corps nitrés peut être retrouvée dans les solutions. Ceci démontre que l'hydrogène du noyau benzénique, placé entre deux groupes nitro, n'est pas susceptible d'une substitution directe par le sodium, dans les conditions de mes expériences.

M. Victor Meyer a observé des phénomènes curieux de coloration et de décoloration variables et successives, en ajoutant des quantités différentes d'alcali caustique à la solution aqueuse de l'acide dinitrobenzoïque symétrique. Avec un alcali dilué l'acide donne une solution incolore du sel neutre ; cependant, en ajoutant à la solution incolore un excès d'un alcali concentré (1 p. sur 2 p. d'eau), l'on obtient une solution violet-foncé après une demi-minute, devient pâle pour se décolorer après quelques minutes. Or cette même solution, après deux-heures de repos, se colore de nouveau en rouge-fuchsine. Cette coloration ne disparaît plus ; elle correspond à la formation de deux acides nouveaux. Les trois premières solutions au contraire, acidulées, ont rendu l'acide non transformé.

M. V. Meyer émet l'opinion qu'il est vraisemblable qu'on ait affaire ici à des sels qui contiennent un ou deux atomes de métal occupant les places d'un ou de deux atomes d'hydrogène du noyau benzénique même. Ce savant rattache ces phé-

nomènes intéressants à la coloration rouge-foncé que l'alcali provoque au moment où il est mis en contact avec le trinitrobenzène symétrique ; il ajoute que ce dernier corps n'est pas décomposé. Or M. Van Leent et moi, nous avons observé que cette coloration rouge est toujours accompagnée d'une formation de nitrite, ce qui indique en tout cas le commencement d'une décomposition [1]). Quelque temps après l'addition de l'alcali la formation du tétranitroazoxybenzène commence. Cette action curieuse, qui a lieu à la température ordinaire, est par conséquent tout à fait analogue à celle de l'alcali (à la température d'ébullition) sur le métadinitrobenzène [2]) ; dans tous les deux cas la formation du produit de réduction (dérivé azoxique) est accompagnée de la formation d'un produit d'oxydation (acide oxalique) et de nitrite ; il s'agit donc d'une auto-oxydation et réduction, accompagnée (du moins dans le cas du benzène trinitré) d'une substitution directe du groupe AzO_2. Je me suis convaincu de nouveau que l'alcali (potasse normale) engendre la transformation citée déjà après une $\frac{1}{2}$ ou 1 h., malgré la solubilité peu notable du trinitrobenzène. La présence de nitrite se trahit pour ainsi dire momentanément, si l'on emploie un alcali concentre, et après une minute environ avec un alcali normal.

J'avais attribué la coloration rouge d'une part à la formation du sel alcalique du phénol dinitré ; d'autre part cependant à la présence de traces d'impuretés (de dérivés thiophéniques comme dans le cas du dinitrobenzène). Quelques faits pourraient être cités en faveur de cette opinion. D'abord la circonstance, que le trinitrobenzène avait été préparé par moi en partant du dinitrobenzène ordinaire, contenant de petites quantités de dérivés thiophéniques ; puis le fait, que la coloration rouge-clair passe après quelque temps en brun-sale sans que tout le trinitrobenzène ait disparu. Enfin le fait bien établi, que cette dernière substance est transformée presque quantitativement en dinitroanisol 1. 3. 5 et en nitrite par l'action du méthylate de sodium ou de la soude en solution méthylal-

---

[1]) Ce Rec. **13**, 152.

[2]) Ce Rec. **13**, 118.

coolique[1]), quoique la solution se colore en rouge foncé. La formation même intermédiaire d'un sel „benzénique" (avec Na lié directement au noyau du benzène) d'après l'équation :

$$C_6H_3(AzO_2)^3 + NaOH = C_6H_2Na.(AzO_2)^3 + H_2O$$

ne pourrait pas jouer de rôle dans cette dernière réaction.

Cependant après l'apparition de la note de M. V. Meyer je me suis convaincu que la présence d'impuretés dans mon trinitrobenzène n'est pas la cause de la coloration rouge, ce qui du reste a été indiqué déjà par M. Meyer pour le trinitrobenzène avec lequel il a opéré. Si l'on dissout une petite quantité de cette substance dans de l'alcool méthylique chaud, et qu'on ajoute quelques gouttes d'une lessive de potasse concentrée, tout en chauffant jusqu'à 60° et 65°, l'on peut constater que le précipité qu'on obtient en versant la solution dans un acide dilué, après 4, 8, 15 ou 30 min. de contact, contient encore du trinitrobenzène non transformé (quoiqu'il se soit formé beaucoup de nitrite) et que ce précipité, lavé, mouillé avec de la potasse, se colore de nouveau en rouge-foncé. Ce résultat démontre clairement en tout cas que cette impureté, si elle a lieu, n'est pas comparable à celle présente dans le métadinitrobenzène du commerce.

De plus, en répétant l'expérience décrite avec une solution froide de trinitrobenzène dans l'alcool méthylique, j'ai fait une observation qui me paraît donner l'explication du phénomène de la coloration, du moins dans le cas du trinitrobenzène. Car, en ajoutant à cette solution froide quelques gouttes de potasse aqueuse concentrée, l'on voit se former après quelques minutes une quantité notable de cristaux rouges à éclat métallique vert. J'ai commencé à étudier ces cristaux en commun avec M. F. H. Van Leent. Nous avons déjà trouvé qu'il est probable qu'on fait affaire ici à un produit d'addition de trinitrobenzène avec une molécule de potasse ; mis en contact avec de l'eau ces cristaux se dissolvent un peu, et se décomposent tout en se transformant assez vite en une poudre brune (tétranitroazoxybenzène, tandis que du nitrite prend nais-

[1]) Ce Rec. **9**, 208.

sance. Cette réaction du reste entre le trinitrobenzène et l'alcali aqueux avait déjà été étudiée par nous[1]). Or il est fort remarquable que la soude, dans les mêmes circonstances, ne fasse pas naître de produit analogue ; au contraire, comme je l'avais établi déjà dans un travail antérieur [2]), la soude, telle quelle, on en solution aqueuse concentrée, ajoutée à la solution de trinitrobenzène dans l'alcool méthylique, transforme ce corps (outre en nitrite) en dinitroanisol 1. 3. 5., dont les cristaux blancs ne tardent pas à se former après un ou deux jours de contact.

L'examen ultérieur de ces réactions démontrera si cette différence curieuse entre la potasse et la soude est due simplement à une différence notable de solubilité des deux produits d'addition, ou bien si elle est de nature principielle. En même temps on s'explique pourquoi la formation des cristaux rouges mentionnés n'avait pas encore été observée par moi ni par M. Van Leent ; par hasard nous avons toujours fait emploi de soude caustique et non de potasse, ne pouvant pas supposer que les deux alcalis présenteraient une différence quelconque.

Or il est également certain, que les acides benzoïques dinitré (1. 2. 4) et trinitré (1. 2. 4. 6) (avec les groupes nitro placés en méta[3])) se comportent de la même façon que le trinitrobenzène, en ce qui concerne la formation directe de nitrite sous l'influence des alcalis en excès. Il va sans dire que je ne me suis pas occupé de l'étude de ces acides, ni de la question de l'existence de sels „benzéniques"[4]) ; en ce moment ils font l'objet

---

[1]) Ce Rec. **13**, 150. [2]) Ce Rec. **9**, 208.

[3]) Je n'avais pas à ma disposition d'acide dinitrobenzoique symétrique 1. 3. 5.

[4]) Quoique dans le cas des carbures di- et trinitrés l'existence de dérivés métalliques paraisse peu probable, vu les résultats négatifs obtenus avec le sodium, il se peut que l'augmentation du nombre de groupes négatifs produira la faculté à un atome de carbone du benzène de se lier directement à un métal.

L'hydrogène placé entre deux groupes nitro joue un rôle direct lors de la transformation de métadinitrobenzène en $C_6 H_3 : Az O_2 . C A z.O C H_3$ (ou $O C_2 H_5$) 1. 2. 3, au moyen de cyanure de potassium en solution méthyl- ou éthylalcoolique, étudiée par moi il y a une dizaine d'années. Voir ce Rec. **2**, 205 et la note suivante.

d'une recherche de la part de M. Schukoff dans le laboratoire de M. V. Meyer[1]) ; j'ai établi seulement que l'apparition de la coloration rouge est accompagnée de la formation de nitrite, même quand un excès de l'acide se trouve au fond du vase, et que la coloration rouge (et la réaction alcaline) ne subsiste que quelque temps, jusqu'à ce que l'acide se soit dissous de nouveau. Ceci est plus manifeste dans le cas de l'acide dinitré qu'avec le dérivé trinitré, ce dernier étant moins soluble dans l'eau.

Amsterdam, Février 1895.

Laboratoire de la Marine.

---

[1]) Ce savant m'a communiqué qu'il ne s'occupe pas de l'étude du trinitrobenzène par rapport aux alcalis.

VIII. *Influence du groupe méthyle sur les propriétés des groupes nitro,*

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

J'ai démontré, il y a quelque temps[1]), que dans le trinitrobenzène symétrique un des groupes nitro, quoique placé en méta, peut être substitué aisément par le groupe oxyméthyle (ou oxyéthyle), en le traitant avec une solution de sodium dans l'alcool méthylique (ou éthylique). Avec le premier de ces alcools la substitution est à peu près quantitative, les actions réductrices du méthylate étant assez insignifiantes.

J'ai étudié depuis, en commun avec M. F. H. van Leent, l'action du méthylate de sodium sur les trinitrotoluène et -xylène ordinaires (1 mol. sur 1 mol.); les groupes nitro de ces deux corps occupent également les trois places méta. Cependant le résultat de ces expériences était tout à fait négatif. Aucune action dans le sens d'une substitution simple d'un groupe AzO_2 par OCH_3 n'a en lieu, quoique du nitrite se soit formé. Une réaction qui en premier lieu est de nature réductrice fut seulement observée par nous; des produits bruns amorphes de nature inconnue (probablement des dérivés azoxiques complexes), pour lesquels tout critère de pureté fait défaut, solubles dans l'eau, prennent naissance; les solutions aqueuses donnent les précipités bruns amorphes avec les acides et les sels métalliques; les liquides acidulés et filtrés n'abandonnent rien de cristallisable à l'éther; aucune indication de la formation d'un corps cristallisé ne s'est présentée.

[1]) Ce Rec. **9**, p. 208 et (en commun avec M. F. H. van Leent) **13**, p. 148.

Un influence analogue du groupe méthyle a été observée par moi, il y a plusieurs années déjà, en ce qui concerne l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur les substances plusieurs fois nitrées. En étudiant la réaction de ce sel avec le métadinitrobenzène, j'ai établi[1]) qu'une transformation curieuse a lieu. L'alcool prend part à la réaction et le $C_6 H_4 (A z O_2)_2$ 1. 3 est transformé en $C_6 H_3 . O R . C A z . A z O_2$ 1 . 2 . 3, tandis qu'en même temps prennent naissance du nitrite de potasse et une matière colorante, rouge-foncé, amorphe et solubles dans l'eau. On peut expliquer cette réaction en admettant que l'entrée du groupe cyanogène dans le noyau benzénique entre les deux groupes nitro est due à une oxydation ; le potassium du cyanure et l'hydrogène placé en 2 sont oxydés par d'autres molécules de dinitrobenzène. Le produit de réduction est la matière rouge-foncé amorphe, évidemment de nature complexe (p. e. un dérivé azoxique multiple) ; après coup un des deux groupes nitro est remplacé, sous l'influence du cyanogène, par un oxyméthyle ou oxyéthyle. Cette réaction curieuse (qui du reste présente quelque analogie avec l'action des alcalis aqueux sur le métadinitrobenzène [2])) n'a pas lieu avec le métadinitrotoluène ordinaire (p. d. f. 71°) en solution méthyl- et éthylalcooliques, quoique un atome d'hydrogène soit également placé entre les deux groupes nitro. La réaction présente à peu près le même aspect extérieur que celle avec l'homologue inférieur ; cependant je n'ai pas réussi à obtenir traces de substances cristallisées, correspondant à celles qui se forment en quantités assez notables dans le cas du métadinitrobenzène. Les seuls produits de la réaction sont des substances amorphes brun-rouge, dont les solutions aqueuses donnent des précipités amorphes avec un acide et avec les sels métalliques, substances telles qu'on les rencontre si souvent lors de réductions de corps nitrés.

Une différence entre les deux alcools est pourtant perceptible. La solution éthylalcoolique, chauffée d'abord à 45°, s'échauffe encore davantage après l'addition de la solution

---

[1]) Ce Rec. **2**, p. 205.

[2]) Ce Rec. **13**, p. 118.

concentrée aqueuse du cyanure, tandis que la solution méthyl-alcoolique se refroidit régulièrement. Dans le premier cas le dinitrotoluène est transformé plus vite que dans le second. Il paraît par conséquent que les alcools prennent part à la réaction, peut-être ils exercent eux-mêmes une influence réductrice[1]).

Les observations mentionnées qui méritent un examen plus étendu démontrent que la seule présence d'un ou de plusieurs groupes méthyle dans le noyau benzénique peut modifier largement les propriétés des groupes nitro (ou d'un atome d'hydrogène[2])).

M. E. Nölting, dans quelques travaux récents[3]), faits en commun avec quelques-uns de ses collaborateurs, a donné encore d'autres exemples de l'influence curieuse qu'exerce le groupe méthyle sur les propriétés d'autres groupes liés au noyau benzénique.

Amsterdam, Mars 1895.

---

[1]) Ce Rec. **13**, p. 125. e. s.

[2]) Le dinitromésitylène ne réagit pas avec le cyanure de potassium en solution alcoolique.

[3]) British Association 1895, Oxford. Chem. Zeit. **18**, 1095. Les particularités de ces recherches n'ont pas encore été publiées.

Dérivé ammoniacal de la d-glucose,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

M. Franchimont et moi nous avons communiqué, déjà il y a un an environ, qu'on peut obtenir directement les dérivés ammoniacaux de plusieurs hydrates de carbone en faisant réagir ces corps avec de l'ammoniaque en solution méthylalcoolique [1]). J'ai étudié de plus près le dérivé de la glucose ordinaire, substance que M. F. et moi avons rencontrée pour la première fois alors de l'action des pentacétates de la glucose sur l'ammoniaque alcoolique[2]).

La glucose anhydre et presque insoluble dans l'ammoniaque éthylalcoolique, tandis qu'elle se dissout aisément dans la solution de ce gaz dans l'alcool méthylique absolu. 100 gr., ajoutés a $\pm \frac{1}{2}$ L., (saturé à environ 15°, contenant $\pm$ 21 p. 100 A z H_3) et remués de temps en temps, se dissolvent peu à peu ; après $\pm$ 8 h. de contact la glucose s'est totalement dissoute. La solution en peut dissoudre encore davantage, si l'on prolonge le contact. L'hydrate de glucose est de beaucoup plus soluble encore. On peut même dissoudre 10 gr. de l'hydrate dans 10 c. c. m. d'ammoniaque méthylalcoolique [3]).

Les solutions, filtrées de quelques impuretés, abandonnées

---

[1]) Comme M. Franchimont n'avait pas l'occasion de s'occuper de ces recherches, j'ai repris seul la poursuite de ces études.

[2]) Ce Rec. **12**, p. 286, 313. Le dérivé de la fructose, qui diffère beaucoup de celui de la glucose, fera l'objet d'une communication ultérieure.

[3]) C'est une règle générale, que les hydrates des sucres sont plus solubles dans l'ammoniaque méthylalcoolique que les anhydrides.

à elles-mêmes[1]), commencent à déposer après quelques semaines (ou si elles sont concentrées déjà plus tôt) de petites aiguilles presque blanches qui, en grandissant, se tranforment en aggrégats, en adoptant souvent la forme d'hémisphères, constitués de couches superposées ; ils ressemblent alors aux pierres néphrétiques. On décante les solutions, puis on lave à plusieurs reprises à l'alcool méthylique, tout en laissant le dépôt cristallin pendant quelque temps en contact avec ce liquide ; enfin on fait sécher dans un exsiccateur.

Le rendement est très suffisant. De 100 gr. de glucose j'ai obtenu après quatre semaines $\pm$ 30 gr., puis cinq semaines plus tard encore 28 gr., donc la moitié environ de la quantité théorique.

La substance, pour laquelle je propose le nom (provisoire) de glucosamine, peut être recristallisée aisément dans l'alcool méthylique de 95 à 90 p. 100. Il faut éviter cependant une ébullition un peu prolongée, parce qu'elle perd de l'ammoniaque sous l'influence de l'eau de l'alcool dilué. Au refroidissement elle se dépose sous forme d'aiguilles groupées en rosettes. Elle fond indistinctement à 127°—128°, en se gonflant et en se colorant en brun.

D'après l'analyse la substance possède la formule $C_6 H_{13} Az O_5$; la glucose anhydre et l'ammoniaque ont réagi par conséquent avec élimination d'une molécule d'eau.

0.1994 gr. ont donné 0.3000 gr. CO_2 et 0.1276 gr. H_2O.
0.5184 gr. analysés d'après Kjeldahl avaient saturé 29.0 c.c. m. de H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n. (analyse de M. van Leent).

Calculé p. $C_6 H_{10} O_5 . Az H_3$		p. $C_6 H_{12} O_6 . Az H_3$	Trouvé :
C	40.2	36.55	41.0
H	7.26	7.61	7.1
Az	7.83	7.1	I 7.8, II 7.8 III 7.85 [2])

La d-glucosamine n'est pas par conséquent un aldéhyde-ammoniaque ; elle est isomère avec la chitosamine (encore nommée à tort glucosamine), et avec l'isoglucasamine et l'acro-

[1]) Il est nécessaire de prendre des flacons à large col ordinaires à parois épaisses, parce que les croûtes cristallines adhèrent fortement au verre.

[2]) Les analyses II et III ont été faites par ébullition avec de l'acide titré (voir plus bas).

samine de M. Fischer, qui cependant jusqu'ici n'ont été obtenues que sous forme de sirops ou de sels. La d-glucosamine est, à ce qu'il paraît, une base plus faible et moins stable par rapport aux acides que les bases de M. Fischer. Car non seulement jusqu'ici je n'ai pas encore réussi à préparer des sels, mais la base peut être décomposée aussi aisément en ammoniaque et glucose, déjà à la température ordinaire sous l'influence d'un acide dilué, de sorte qu'on peut doser la teneur en azote par ébullition avec de l'acide sulfurique titré.

Ainsi, en ajoutant la solution aqueuse concentrée de la base à une solution alcoolique d'acide oxalique, et en additionnant de l'alcool absolu, aucun sel ne se dépose, tandis que dans ces mêmes circonstances l'isoglucosamine et l'acrosamine donnent des oxalates ; la croûte cristalline qui, après quelque temps, prend naissance est de l'oxalate acide d'ammoniaque[1]).

Puis, si l'on ajoute à une solution aqueuse de 0,503 gr., colorée en bleu par du tournesol, 5 c. c. m. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ normal, la couleur devient rouge ; après dix minutes environ la couleur bleue est revenue ; on peut répéter cette addition de 5 c. c. m. d'acide titré 3 à 4 fois ; l'apparition de la couleur bleue se ralentit de plus en plus. Enfin, en ajoutant un léger excès d'acide [en tout 30 c. c. m.] et en chauffant jusqu'à l'ébullition, le titrage démontre qu'après 24 h. la décomposition était devenue complète, car 1.85 c. c. m. d'un alcali à $^1/_{10}$ normal étaient suffisants pour neutraliser l'excès de l'acide encore présent. De ce résultat on calcule 7.8 p. 100 d'Az, la théorie demande 7.83 p. 100. 0,500 gr. ont été bouillis à réfrigérant ascendant pendant ½ h. avec 50 c. c. m. d'un acide sulfurique à $^1/_{10}$ norm. ; 28.0 c. c. m. avaient disparu = 7.85 p. 100 d'Az.

Le pouvoir rotatoire spécifique est égal à + 19°.5. Ainsi j'ai trouvé pour le produit recristallisé le résultat suivant :

1. 2.5. gr. dissous dans un flacon de 25 c. c. m. ont donné dans le tube de 200 m. m. : $\alpha = +3°.52'$; donc $[\alpha]_D = +19°35$ (temp = 19°).

---

[1]) Ces expériences cependant seront répétées.

II. 3.19 gr. d'un autre échantillon non recristallisé ont donné $\alpha = +4°.58'$; donc $[\alpha]_D = +19°.45$.

III. 2.5 gr. d'un échantillon obtenu au moyen de l'hydrate de glucose ont donné $\alpha = +3°.56'$; donc $[\alpha]_D = +19°.65$.

L'action décomposante de l'eau à la témperature ordinaire n'est que peu notable. Si l'on abandonne à elle-même une solution aqueuse, dans un ballon bien bouché, rempli presque totalement, elle commence à sentir un peu l'ammoniaque. La rotation ne change que très lentement. C'est ainsi que $[\alpha]_D$ de la solution I s'est abaissé du 26 Sept. jusqu'au 24 Nov. de 19°.35 à 16°.6, la solution III du 23 Juillet jusqu'au 26 Sept. de 19°.65 à 13°.6. Une réaction quelconque a lieu par conséquent; elle s'accuse du reste par une légère coloration en brun. Une solution exposée à l'air perd l'ammoniaque, mise en liberté par l'action hydrolytique de l'eau.

La détermination du poids moléculaire d'après Raoult démontre qu'en tout cas cette action hydrolytique de l'eau est perceptible.

I. 0.465 gr. dissous dans 90 gr. d'eau ont abaissé le point de congélation de 0°.063.

II. 0.413 gr. dissous dans 90 gr. d'eau ont abaissé le point de congélation de 0°.055.

Calculé 179. Trouvé: I. 152. II. 155.

La d-glucosamine est insoluble dans les dissolvants organiques ordinaires.

Abandonnée à l'air, la glucosamine attire peu à peu de l'eau, elle devient sirupeuse et perd de l'ammoniaque; C. 468 gr. avaient attiré après deux jours 0.013 gr. d'eau, après 15 jours ils étaient devenus sirupeux; la teneur en azote était devenue 5.9 p. 100 (au lieu de 7.8 p. 100).

La solution aqueuse, soumise à une distillation, perd également de l'ammoniaque. D'une solution de 0.540 gr. dans 100 c. c. m. d'eau, 80 c. c. m. ont été distillés en 1½ à 2 h., et recueillis dans 50 c. c. m. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ n.; 26.0 c. c. m. avaient été neutralisés, ce qui correspond à 6.7 p. 100

d'A z. La majeure partie de l'azote (7.8 p. 100) a été chassée par conséquent ; le résidu était coloré en brun et avait l'odeur du caramel et des bases pyridiques.

2.5 gr., dissous dans un ballon de 25 c.c.m. dans de l'acide sulfurique, contenant 15 c. c. m. de l'acide normal, ont été polarisés de temps en temps dans le tube de 200 m. m. :

4 min.	après	l'addition	de	l'acide :			$\alpha = +$	4°.20	$[\alpha]_D =$	+ 21°.6
80	„	„	„	„	„	„	4°.40	„	„	23°.4
3 h. 15	„	„	„	„	„	„	4°.52	„	„	24°.4
21 h. 15	„	„	„	„	„	„	4°.58	„	„	24°.8
4 j. 3 h.	„	„	„	„	„	„	6°.26	„	„	32°.2
7 j. 4 „	„	„	„	„	„	„	7°.4	„	„	35°.5
12 j.	„	„	„	„	„	„	7°.52	„	„	39°.4
41 j.	„	„	„	„	„	„	9°.36	„	„	48°.0

L'on voit par conséquent que le chiffre du pouvoir rotatoire spécifique a atteint à peu près la valeur de celui de la glucose (53°). La solution bouillie encore quelque temps, et additionnée de 15 c. c. m. de potasse normale, fut évaporée dans le vide. Le résidu, extrait par de l'alcool méthylique, fut filtré ; la solution colorée un peu en jaune laissait un sirop qui, dissous dans l'eau; cristallisait en contact avec un cristal d'hydrate de glucose.

Dans une solution acide plus diluée la transformation en ammoniaque et glucose va plus vite. 1.690 gr. de la substance recristallisée ont été dissous dans un ballon de 100 c. c. m. avec 99.15 c. c. m. d'un acide sulfurique à $^1/_{10}$ norm. Après 5 jours la valeur de la rotation fut comparée au titre de la solution.

De 20 c. c. m. de la solution 14.3 c. c. m. de l'acide avaient été neutralisés, ce qui correspond à 5.9 p. 100 d'A z = $\frac{3}{4}$ de la quantité totale (7.8 p. 100) ; dans le tube de 500 m. m. $\alpha = +3°.46'$; donc $[\alpha]_D = 44°.6$, nombre qui correspond à $\frac{3}{4}$ de la différence entre les $[\alpha]_D$ 19.°5 (pour la glucosamine) et 53° (pour la glucose).

0.848 gr. furent dissous dans un ballon de 50 c. c. m. dans 49.6 c. c. m. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ n., et polarisés immédiatement après la dissolution dans le tube de 500 m. m. ; $\alpha = +1°56'$, donc $[\alpha]_D = 22°.8$ Une partie de la solution fut bouil-

lie à refrigérant ascendant pendant ¾ h. L'angle de rotation était devenu + 4°.23′, donc $[\alpha]_D = 52°$, c'est à dire la rotation spécifique de la glucose.

J'ai essayé d'établir si la d-glucosamine se forme également au sein d'une solution aqueuse d'ammoniaque. Car, comme la base en solution aqueuse est assez stable, la possibilité de la formation en présence d'un grand excès d'ammoniaque n'était pas exclue. Jusqu'ici cependant je n'ai pas obtenu de résultat décisif. Quand on dissout de la glucose dans de l'ammoniaque aqueuse concentrée, la solution se colore un peu en brun, tandis que la rotation s'abaisse lentement. Ainsi 10 gr., dissous dans de l'ammoniaque concentrée dans un ballon de 25 c. c. m., ont donné dans le tube de 200 m. m.

après 2 j.	a = + 32°.45′	$[\alpha]_D$ = 40°.1
,, 4 j.	,, 26°	
,, 7 j.	,, 19°	
,, 9 j.	,, 16°.30′ ,,	= ± 20°,

donc la rotation de la glucosamine. La solution fut débarrassée de son ammoniaque dans un exsiccateur vide ; une partie du résidu sirupeux fut dissous dans de l'alcool méthylique absolu. Cette solution cependant n'abandonnait pas de cristaux après 4 à 5 semaines, après qu'un cristal de glucosamine y fût introduit. La teneur en azote de ce sirop, déterminée par ébullition avec de l'acide titré, n'était du reste que de 3.1 p. 100.

Si l'on fait bouillir la glucosamine pendant quelques heures avec de l'alcool méthylique absolu, la base se dissout lentement sans dégagement notable d'ammoniaque. Au refroidissement aucun dépôt ne se forme ; l'éther sec cependant, additionné peu à peu, fait naître un précipité cristallin, hygroscopique, qui fera l'objet d'un examen ultérieur.

Les liquides mères de la glucosamine abandonnent lentement de petits cristaux qui ont un aspect différent de celui de cette base.

Les expériences dont j'ai rendu compte étaient finies et rédigées déjà il y a 5 à 6 mois, lorsque parut dans le numéro de Mars du Amer. Chem. Journal une note de M. W. E. Stone, intitulée : The Action of Ammonia upon Dextrose [1]). J'aurais voulu retarder la publication de mon travail jusqu'à ce que celui sur le dérivé ammoniacal de la fructose fût achevé. Cependant le travail de M. Stone me force de publier du moins les recherches sur la glucose.

M. Stone fait remarquer qu'il n'a pris connaissance de la note préliminaire de M. Franchimont et de moi [2]), qu'après l'achèvement de son travail ; il dit qu'il veut étudier également les dérivés ammoniacaux d'autres hydrates de carbone. Cependant après une correspondance privée M. S. m'a communiqué qu'il a renoncé à la poursuite de son travail.

J'ai préparé et étudié déjà en commun avec M. Van Leent les dérivés ammoniacaux cristallisés de la lactose, de la maltose, de la galactose, de la xylose, de l'arabinose et de la rhamnose ; ces études sont prêtes pour la publication [3]).

Les résultats du travail de M. Stone sont du reste en désaccord avec les miens. Ce chimiste prétend que le dérivé ammoniacal de la glucose est un aldéhyde-ammoniaque ; il lui donne la formule $C_6 H_{12} O_6 . Az H_3$, tandis que j'ai trouvé une molécule d'eau de moins. La cause de cette différence est claire. M. Stone n'a pas fait d'analyse élémentaire, tandis qu'il a déterminé la teneur en azote en distillant la base avec de la potasse, et en dosant la quantité d'ammoniaque passée avec les vapeurs d'eau. Or, j'ai constaté que tout aussi bien que dans le cas de l'eau (voir plus haut), la base distillée avec de l'alcali n'abandonne pas tout son azote sous forme d'ammoniaque [4]).

---

[1]) Vol. 17, 191.

[2]) Ce Rec. **12**, 286. Octobre 1893.

[3]) Ce Rec. **13**, 218 ; note. Voir du reste la thèse de doctorat en chimie à l'Université de Bâle de M. F. H. Van Leent : Untersuchungen über Milchzucker, Maltose und Galactose und ihre Ammoniakderivate. Haag, Mouton et Co. 1894. Le contenu de cette thèse, complété encore, sera publié bientôt dans ce Recueil.

[4]) M. Van Leent a trouvé dans une expérience 7.0 p. 100 Az (= 8.5

M. Stone a préparé le dérivé ammoniacal en introduisant un courant d'ammoniaque dans de l'alcool éthylique qui contient de la glucose en suspension. L'emploi de l'ammoniaque méthylalcoolique est beaucoup plus préférable.

Amsterdam, Mars 1895.

---

p. 100 Az H_3) et M. Stone dans la seule analyse qu'il donne 7.1 p. 100 Az (= 8.63 p. 100 Az H_3). La partie distillée et neutralisée a une odeur particulière basique, rappelant celle de l'acétamide impure.

EXTRAITS.

Etude comparative de la vitesse de saponification de quelques éthers composés par l'acide chlorhydrique et par la potasse caustique,

PAR *M.* B. VAN DIJKEN [1]).

La vitesse de saponification des éthers composés par des acides a été étudiée par M. M. Ostwald [2]), Reformatsky [3]), Moore [4]), de Hemptinne [5]) et Loewenherz [6]). La mesure de cette vitesse sous l'influence de bases a été exécutée par M. M. Warder [7]), Reicher [8]), Ostwald [9]), Arrhenius [10]) et Bugarsky [11]). Les nombres, trouvés par ces auteurs pour les constantes de saponification, ne sont pas directement comparables entre eux, parce qu'ils se relatent à des concentrations et à des températures très différentes. On peut en conclure cependant, que la vitesse de saponification est beaucoup plus grande sous l'influence de bases que sous celle d'acides.

M. Wijs [12]) a le premier établi le rapport des constantes en question dans un cas spécial. Il a trouvé que la constante pour les bases est 1340 fois plus grande que pour les acides, à la température de 25°. Ce nombre se rapporte à la saponification de l'acétate de méthyle par l'acide dichloracétique

---

[1]) Thèse pour le doctorat ès chimie à l'Université de Groningue. — [2]) J. pr. (2) **28**, 449. [3]) Zeitschr. f. physik. Ch. **7**, 34. [4]) Ibid. **9**, 326. [5]) Ibid **13**, 561. [6]) Ibid **15**, 389. [7]) **B. 14**, 1361. [8]) **A. 228**, 257 ; **232**, 103 ; **238**, 276. [9]) J. pr. (2) **35**, 112. [10]) Zeitschr. f. physik. Ch. **1**, 130. [11]) Ibid. **8**, 398. [12]) Thèse p. le doctorat, Amsterdam 1893, p. 55.

d'une part, et par la potasse caustique de l'autre, et est calculé pour l'état de dissociation électrolytique complète de l'acide et de l'alcali. En effet, on admet maintenant qu'un acide n'agit que par ses ions H, un alcali que par ses ions O H ; le rapport 1 : 1340 donne donc la relation entre les vitesses de saponification pour ces deux ions dans ce cas.

Plus tard, M. de Hemptinne[1]) a saponifié quelques éthers composés par l'acide chlorhydrique $^1/_{10}$ normal à 25°, donc en telle concentration que l'acide nommé est presque complètement dissocié en ses ions. Pour comparer les constantes, trouvées par lui, avec celles de M. Reicher [2]) qui avait saponifié les mêmes éthers par des alcalis dilués (d'une concentration $^1/_{22\cdot02}$ ou $^1/_{25\cdot18}$ normale, où aussi leur dissociation électrolytique est à peu près totale), mais à une température plus basse, M. de Hemptinne a calculé les données de M. Reicher pour la température employée par lui au moyen de l'équation de M. van 't Hoff :

$$\frac{d\,l.\,K}{d\,T} = \frac{A}{T^2} + B$$

dans laquelle K est la constante de saponification, T la température absolue, et A et B sont des coefficients constants.

M. de Hemptinne arrive ainsi au résultat que le rapport des constantes de saponification pour l'ion H et pour l'ion O H varie selon l'éther qui est saponifié.

M. Loewenherz l. c., en agissant conformément pour d'autres éthers, a confirmé cette opinion.

Il était d'un certain intérêt de comparer par des expériences directes la vitesse de saponification des deux ions de l'eau pour une série d'éthers, parce que jusqu'ici le rapport de ces vitesses avait été déduit seulement par le calcul. L'auteur a donc saponifié quelques éthers d'une part par l'acide chlorhydrique dilué, d'autre part par une solution de potasse caustique très diluée ; ces dilutions furent choisies de sorte

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. **13**, 561. [2]) A. **228**, 257 ; **232**, 103 ; **238**, 276.

que la dissociation électrolytique fût pratiquement complète. Voici les résultats de ses recherches.

I. Saponification par l'acide chlorhydrique $^1/_{10}$ normal.

Quant à la méthode suivie, elle fut à peu près analogue à celle, publiée indépendemment pendant le cours de ses recherches par M. M. de Hemptinne et Loewenherz.

Le calcul des résultats fut exécuté en faisant usage de l'équation connue :

$$\frac{dx}{dt} = Ca(b-x) \quad \text{ou intégrée} \quad Ca = \frac{1}{t}\left\{ l.\ b-l\ (b-x) \right\}$$

dans laquelle b est la quantité d'éther saponifiable, t le temps en minutes, a la quantité d'acide et C la constante de saponification. Dans la dilution employée, b se confondait avec la quantité d'éther, introduite dans l'acide.

Voici les résultats acquis, réunis en forme de tables [1]). Les logarithmes sont ceux de la base 10, et la différence log b—log (b—x) est multipliée par 10000.

Acétate de méthyle.

Temp. 26°.0 ; b = 29.1.

I.

x	b — x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
0.95	28.15	144.1	45	3.2
2.10	27.00	325.3	100	3.3
3.15	25.95	497.5	160	3.1
4.35	23.75	703.1	220	3.2
5.35	23.75	882.3	280	3.2

[1]) Dans les tables, publiées dans ma thèse, se trouvent quelques errata, corrigés ici.

II.

Temp. 26°.3 ; b = 130.4.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
4.5	156.15	45	3.5
11.31	397.36	100	3.9
17.21	617.99	160	3.8
22.71	834.31	220	3.8
28.06	1055.62	280	3.7

Valeur moyenne du produit C a : 3.4.

Acétate de Prophyle.

Temp. 24°.8 ; b = 18.28.

I.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
1.05	256.9	105	2.4
1.75	437.1	165	2.6
2.25	570.5	255	2.5

II.

1.35	333.2	140	2.4
1.95	489.9	185	2.6
2.35	597.6	240	2.5

Valeur moyenne de C a : 2.5.

Acétate de butyle (iso).

Temp. 25° ; b = 19.16.

I.

x	log b — log (b — x)	A (min.)	C a
1.00	233.8	105	2.2
1.70	403.6	165	2.4
2.30	555.4	225	2.5
3.00	739.6	285	2.5

II.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
0.6	138.2	60	2.3
1.2	280.9	120	2.3
1.75	416.0	180	2.3
2.4	581.3	240	2.4

III.

Temp. 25° ; b = 19.35.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
2.3	549.6	240	2.3
3.2	812.0	330	2.5
3.7	921.7	390	2.4

IV.

2.4	575.1	255	2.3
3.5	866.5	360	2.4
4.3	1091.4	450	2.4

Valeur moyenne de C a : 3.1.

Acétate d'amyle (iso).

Temp. 25°.1 ; b = 16.27.

I.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
0.10	27.34	15	1.8
0.25	67.3	45	1.5
0.50	135.6	100	1.4
0.95	261.3	160	1.6
1.45	405.4	220	1.8
1.85	534.2	280	1.9

II.

Temp. 25°.3 ; b = 17.02.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
0.65	169.1	120	1.4
1.10	290.2	195	1.6
1.60	428.8	255	1.8
1.90	514.1	300	1.7

III.

0.65	169.1	125	1.4
1.40	372.8	200	1.8
1.65	442.9	260	1.7

Valeur moyenne de C a : 1.7.

Propionate d'éthyle.

Temp. 26° ; b = 21.34.

I.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
1.55	327.4	100	3.3
2.45	529.6	160	3.3
3.05	669.8	220	3.0
3.75	839.2	280	3.0

II.

Temp. 25°.1 ; b = 72.9.

x	log b — log b (— x)	t (min.)	Ca
5.75	356.8	100	3.6
8.275	523.2	160	3.3
10.75	692.9	220	3.2
12.55	820.5	280	3.0

III.

Temp. 25°.5 ; b = 176.4.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
9.6	183.5	48	3.1
15.8	348.0	115	3.0
22.4	530.3	175	3.0
28.2	697.0	235	3.0

Valeur moyenne de C a : 3.1.

Butyrate d'éthyle (norm.).

Temp. 25°.1 ; b = 18.83.

I.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
0.85	200.6	100	2.0
1.35	323.1	160	2.0
1.85	449.1	220	2.0
2.35	578.9	280	2.1

Temp. 25°.1 ; b = 18.83.

II.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	C a
0.80	188.5	100	1.9
1.35	323.1	160	2.0
1.85	449.1	220	2.0
2.35	578.9	280	2.0

Valeur moyenne de C a: 2.0.

Butyrate d'éthyle (iso).

Temp. 25°; b = 21.20.

I.

x	log b — log (b — x)	t (min.)	Ca
2.4	521.8	240	2.1
2.8	615.2	280	2.1
3.3	735.9	370	1.9
4.0	908.1	490	1.9

II.

2.5	545.0	250	2.1
2.9	638.9	290	2.2
3.6	808.3	400	2.0

Valeur moyenne de Ca: 2.0.

Valérate d'éthyle (iso).

Temp. 25°.1; b = 18.99.

I.

x	log b — log (b — x)	A (min.)	Ca
0.4	92.4	94	0.9
0.65	151.2	155	0.9
0.85	198.8	215	0.9

II.

0.5	125.2	125	1.0
0.7	163.1	165	1.0
0.85	198.8	225	0.9

Valeur moyenne de Ca: 0.9.

Dans la table suivante j'ai résumé les constantes trouvées:

	C a	a = 1/10
Acétate de méthyle	3.4	,,
Acétate de propyle	2.5	,,
Acétate de bytyle (iso)	2.4	,,
Acétate d'amyle (iso)	1.7	,,
Propionate d'éthyle	3.1	,,
Butyrate d'éthyle (norm.)	2.0	,,
Butyrate d'éthyle (iso)	2.0	,,
Valérate d'éthyle (iso)	0.9	,,

II. Saponification par la potasse caustique.

La méthode, employée ici, fut la même que celle, suivie dans la saponification par l'acide chlorhydrique. Seulement, l'auteur a pris les précautions nécessaires pour que la solution de potasse caustique ne pût être changée par l'acide carbonique de l'air.

Le calcul des résultats fut exécuté en employant une formule, déduite de l'équation générale :

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot C C^{1)}$$

par M. Reicher l. c. Cette formule est de la forme :

$$K = \frac{2 \cdot 3\, p}{T_\infty N t} \log \frac{T_n (T_1 - T_\infty)}{T_1 (T_n - T_\infty)}$$

dans laquelle K est la constante de saponification, p le nombre de c.M³ .enlevé de la liqueur pour chaque titrage, N la concentration (en équivalents) de l'acide employé pour le titrage [2]), t le temps en secondes, T_1, T_n, T_∞ le titre de la liqueur après 1, n ou ∞ secondes.

[1]) C en C′ concentrations de l'éther et de l'alcali, t le temps, K une constante.

[2]) En réalité, les p cM.³ enlevés de la liqueur furent introduits dans un flacon contenant une quantité d'acide, équivalant à la potasse caustique, contenue au commencement dans ce volume ; on a donc titré l'excès de cet acide avec une solution de potasse caustique de la concentration N.

Voici les résultats acquis, réunis en forme de tables.

Acétate de méthyle.

Saponifié avec un petit excès de potasse caustique de 0.015 norm. ; N = 0.0118 ; temp. 25°.2 ; volume employé pour le titrage 49.3 CC. (p).

I.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	63			
240	21.7	41.3	0.179	0.176	10.56
530	31.8	31.2	0.171		
770	37.6	25.4	0.179		
∞	52.7	10.3			

II.

0	0	63			
240	22.6	40.4	0.180	0.176	10.56
470	31.1	31.9	0.174		
700	36.4	26.6	0.175		
∞	52.7	10.3			

Acétate de propyle.

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm. ; temp. 25°.1 ; p. = 25 cM.³ ; N = 0.0118.

I.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.8			
160	3.1	28.7	0.094	0.093	5.6
280	4.8	27.0	0.094		
420	6.3	25.5	0.090		
∞	15.9	15.9			

II.

t(sec.)	KOH	T	K	K(val. moyenne)	K(pour t en min.)
0	0	31.4	0.		
150	2.4	29.0	0.086	0.093	5.6
280	4.4	27.0	0.096		
530	6.6	24.8	0.096		
∞	14.7	16.7			

Acétate de butyle (iso).

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm.; vol. employé 25 CC. (= p); temp. 24°.6; N = 0.0118.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.8			
350	4.4	27.4	0.078	0.076	4.6
490	5.8	26.0	0.076		
650	6.9	24.9	0.074		
∞	14.9	16.9			

Acétate d'amyle (iso).

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm.; vol. employé 25 CC. (= p); temp. 24°.6; N = 0.0118.

I.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.8			
250	2.55	29.25	0.072		
380	3.7	28.1	0.074	0.073	4.28
510	4.35	27.45	0.072		
∞	10.8	21.0			

II.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.8			
480	3.65	28.15	0.072	0.071	4.26
600	4.3	27.5	0.071		
∞	10.2	21.6			

Propionate d'éthyle.

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm. ; vol. employé 25 CC. (= p) ; N = 0.0118 ; temp. 25°.3.

I.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.4			
140	3.7	27.7	0.110	0.102	6.12
310	6.1	25.3	0.096		
610	8.7	22.7	0.099		
∞	19.6	12.8			

II.

0	0	31.4			
140	3.6	27.8	0.111	0.101	6.06
230	5.1	26.3	0.095		
350	6.95	24.45	0.096		
∞	19.7	11.7			

Butyrate d'éthyle (norm.).

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm. ; vol. employé 25 CC. (= p) ; temp. 25°.2 ; N = 0.0118.

I.

t(sec.)	KOH	T	K	(K val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.4			
210	2.9	28.5	0.063	0.061	3.66
330	4.0	27.4	0.059		
470	5.7	25.7	0.062		
∞	16.9	14.5			

II.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.4	0.056		
150	2.0	2.94	0.058	0.057	3.42
390	4.7	26.7	0.056		
520	5.7	25.7			
∞	17.4	14.0			

Butyrate d'éthyle (iso).

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm. ; vol. employé 25 CC. (= p) ; temp. 25° ; N = 0.0118.

I.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K(pour t en min.)
0	0	31.4			
250	3.0	28.4	0.055	0.054	3.2
380	3.9	27.5	0.052		
∞	16.8	14.6			

II.

0	0	31.4			
250	3.0	28.4	0.054	0.053	3.2
400	4.2	27.2	0.051		
∞	17.3	14.1			

Valérate d'éthyle.

Saponifié avec excès de potasse caustique de 0.015 norm. ; vol. employé 25 CC. (= p) ; N = 0.0118 ; temp. 25°.6.

I.

t(sec.)	KOH	T	K	K (val. moyenne)	K (pour t en min.)
0	0	31.4			
270	2.05	29.35	0.033	0.030	1.8
430	2.55	28.85	0.029		
700	3.55	27.85	0.027		
∞	15.95	15.45			

II.

t (sec.)	KOH	T	K	(K val. moyenne)	K (pour t en min)
0	0	31.4	0.035		
300	1.95	29.45	0.032	0.033	1.9
430	2.45	28.95	0.032		
700	3.85	27.55			
∞	14.35	17.05			

Voici enfin un resumé des valeurs de K.

	K (t en sec.)	K (t en min.)
Acétate de méthyle	0.176	10.56
,, ,, propyle	0.093	5.6
,, ,, butyle (iso)	0.076	4.6
,, d'amyle (iso)	0.072	4.26
Propionate d'éthyle	0.101	6.09
Butyrate d'éthyle (norm.)	0.059	3.45
,, ,, (iso)	0.053	3.2
Valérate d'éthyle (iso)	0.031	1.8

III.

Pour comparer les constantes de saponification en employant d'une part l'acide chlorhydrique, et d'autre part la potasse caustique, l'auteur dut encore les exprimer dans les mêmes unités. Par l'emploi de la formule de M. Reicher, les constantes K_{OH} (saponification par l'alcali) sont exprimées en minutes, et en unités de concentration (1 gr. mol. dans le litre). Pour le calcul des constantes K_H (saponification par l'acide) au contraire, on a employé un acide $^1/_{10}$ norm., des logarithmes de Briggs au lieu des logarithmes néperiens, et on a multiplié ces logarithmes avec 10000 ; t est exprimé aussi en minutes. On aura donc réduit K_H aux mêmes unités que K_{OH}, quand on le multiplie avec $\frac{2.3}{10000 \times {}^1/_{10}}$. Dans la table suivante l'auteur a réuni ces constantes réduites, et leur rapport.

	K_H	K_{OH}	$\frac{K_{OH}}{K_H}$
Acétate de méthyle	0.0078	10.6	1350
,, ,, propyle	0.0057	5.6	980
,, ,, butyle (iso)	0.0055	4.6	900
,, d'amyle (iso)	0.0039	4.3	1100
Propionate d'éthyle	0.007	6.1	870
Butyrate ,,	0.0046	3.5	760
Isobutyrate ,,	0.0046	3.2	700
Isovalérate ,,	0.0020	1.7	850

Le résultat final est donc le même que celui de M. de Hemptinne et de M. Loewenherz ; c'est-à-dire que le rapport de K_{OH} et de K_H n'est pas le même pour les différents éthers composés.

A. F. H

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Recherches sur le phénylnitrométhane,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Deuxième communication.*)

Dans ma première communication sur ce sujet (Ce Rec. XIII, 408), j'ai démontré que le phénylnitrométhane, obtenu du chlorure de benzyle, se décompose par distillation à pression ordinaire à 160°—180°, tandis que M. Gabriel avait constaté que le phénylnitrométhane, obtenu par lui du dinitrobenzylidènephtalide, bouillait à 225°—227° sans décomposition considérable. M. Gabriel a eu l'obligeance de me communiquer, qu'une nouvelle étude de sa part à confirmé les résultats, publiés par moi, sur ce point. Il me semblait cependant utile de constater encore plus amplement l'identité des deux corps, obtenus par des voies si diverses. J'ai donc engagé mon préparateur, M. Böeseken, à préparer le phénylnitrométhane par la méthode de M. Gabriel. Voici quelques observations qu'il a faites pendant ce travail.

La voie suivie était la suivante : chlorure de benzyle (1 Kgr.) ⟶ cyanure de benzyle ⟶ acide phénylacétique

→ benzylidènephtalide → dinitrobenzylidènephalide → phénylnitrométhane.

a. La saponification du cyanure de benzyle fut exécutée selon l'excellente méthode de M. Staedel [1]), c'est-à-dire par chauffage avec de l'acide sulfurique. En opérant avec des quantités considérables de cyanure, il est très difficile de débarrasser, comme le prescrit M. Staedel, l'acide phényl-acétique, par lavage avec de l'eau froide, de l'acide sulfurique adhérent. En fondant l'acide obtenu 4 à 5 fois avec un volume d'eau égal au sien, on éloigne facilement l'acide sulfurique, et avec très peu de perte.

b. Pour préparer le phénylnitrométhane du dinitrobenzyl-idènephtalide, M. Gabriel prescrit [2]) de décomposer le sel sodique en solution diluée avec un acide dilué en quantité calculée. Il paraît plus avantageux de purifier d'abord ce sel sodique par précipitation de la solution aqueuse avec de l'alcool, de le dissoudre dans peu d'eau et d'y ajouter de l'acide acétique glacial jusqu'à réaction acide. On obtient ainsi le phénylnitrométhane à un état plus pur.

Le phénylnitrométhane, obtenu ainsi en petite quantité, fut transformé dans le benzolazo-phénylnitrométhane. Ce corps avait le même aspect et les mêmes propriétés que celui qui a été décrit antérieurement (ce Rec. XIII, 408). Son point de fusion était de même à 101° ; aussi il se décomposait spontanément après quelques semaines. J'en ai dosé encore l'azote :

0.1474 gr. de matière donnèrent 21.95 cM.³ d'azote, temp. 18°.0, press. bar. 764 mM.

	trouvé	calc. p. $C_{13} H_{11} A z_3 O_2$
A z	17.33	17.43.

L'identité des deux préparations de phénylnitrométhane semble donc suffisamment constatée.

Produit bromé. Je l'ai préparé de la manière décrite par M. Tscherniak [3]) pour le monobromenitroéthane. J'ai obtenu de cette manière une liqueur, distillant à 25 m.M.

[1]) **B. 19**, 1951. [2]) **B. 18**, 1254. [3])**A. 180**, 126.

de pression à 156°—170°, mais laissant dans le matras un résidu assez considérable, d'un point d'ébullition beaucoup plus élevé. Une seconde distillation laissant encore un tel résidu, et la liqueur distillant entre 160°—180°, il était clair qu'il ne serait pas possible d'obtenir ainsi la combinaison monobromée à l'état pur. Je suis donc dans l'impossibilité d'en donner l'analyse ; je tiens à ajouter que l'odeur en est faible à température ordinaire, mais devient égale à celle du chloropicrine à température élevée. J'ai tâché de faire réagir l'atome de brome avec le cyanure d'argent ou de potassium, mais sans résultat.

L'acide sulfurique concentré dissout le phénylnitrométhane, mais bientôt la combinaison est résinifiée.

Action de l'acide nitrique p. s. 1,5. Le phénylnitrométhane fut introduit en petites portions dans un poids septuple de l'acide nommé, refroidi avec de la glace. Quand on a soin de maintenir la température au-dessous de 10°, il ne se développe que peu de vapeurs rutilantes. Ensuite j'ai versé le liquide homogène dans de l'eau ; il se sépara une matière huileuse, devenant bientôt solide. Par des cristallisations dans un peu d'acide acétique glacial, on réussit facilement à en isoler un composé très bien cristallisé, d'un point de fusion de 94°. Ce corps est le m-nitrophénylnitrométhane, comme le prouvent son analyse et son oxydation qui donne l'acide m-nitrobenzoïque.

Analyse:

I. 0.1531 gr. donnèrent 19.9 cM.³ d'azote, temp. 13°.0, press. bar 744.0 mM.

II. 0.2054 gr. donnèrent 0.0685 gr. H_2O et 0.3523 gr. CO_2.

	trouvé		calc. p. $C_6H_4 < \begin{matrix} AzO_2 \\ CH_2 . AzO_2 \end{matrix}$.
	I.	II.	
Az	15.04	—	15.38
C	—	46.5	46.16
H	—	3.7	3.3

Le produit nitré fut dissous dans de la potasse caustique et on y ajouta du permanganate qui fut réduit assez vite à tempé-

rature ordinaire. L'excès du permanganate fut réduit par quelques gouttes d'alcool ; ensuite la solution fut filtrée et évaporée. On obtint un mélange de sels, contenant du nitrate et du nitrite. Ces sels furent repris dans l'eau ; de cette solution l'acide chlorhydrique précipita l'acide organique. Il fut purifié par dissolution dans de la soude caustique, décoloration de ce liquide par le charbon animal, précipitation, enfin par quelques cristallisations dans l'eau. On constata que l'acide fondait avant de se dissoudre en le chauffant avec de l'eau, propriété connue de l'acide métanitrobenzoïque. Il fut encore caractérisé comme tel par son point de fusion à 141° et par son sel de baryte, dont les aiguilles soyeuses se dissolvaient difficilement dans l'eau froide. Voici encore l'analyse de ce sel :

0.2128 gr. séchés à 116°—125° ont perdu 0.0284 gr. en poids ; en chauffant le résidu avec de l'acide sulfurique, on obtint 0.0917 gr. de $BaSO_4$, correspondant à 0.0540 gr. Ba.

	trouvé	cal. p. $Ba(C_6H_4.AzO_2.CO_2)_2.4H_2O$
H_2O	13.3	13.3
Ba	25.4	25.3

En nitrant des composés $C_6H_5.CH_2X$, où X est Cl, CAz ou CO_2H, on obtient principalement des produits para, et comme accessoires les corps ortho et méta. En traitant le nitrobenzène par l'acide nitrique, on obtient le m é t a dinitrobenzène. Le groupe nitro dans la chaîne latérale exerce donc encore la même influence sur la substitution que celui qui se trouve directement dans le noyau, et n'agit pas sur la substitution comme un groupe ou atome négatif dans la chaîne latérale.

Le métanitrophénylnitrométhane se dissout assez facilement dans les dissolvants usuels, mais ne cristallise bien que dans l'acide acétique glacial. Il se dissout aussi en petite quantité dans l'eau chaude ; il en cristallise en petites aiguilles. Il a le caractère d'une acide assez fort, car il décompose une solution de carbonate de soude. Les sels des alcalis ont une couleur rouge, sont stables à l'air, et ont une réaction alcaline extrêmement faible envers le tournesol et la phénolphtaleïne en solution aqueuse. Etant un acide fort, la combinaison ne peut pas servir comme indicateur en titrant.

Sel de soude. On l'obtient en versant dans une solution éthylalcoolique du corps nitro une solution de sodium dans l'alcool méthylique. Aussitôt il se sépare une masse épaisse de fines aiguilles rouges. On peut les recristalliser dans l'alcool éthylique bouillant. Le sel se présente alors sous forme de fines aiguilles longues et feutrées d'un bel éclat. Elles se dissolvent très aisément dans de l'eau ; en y ajoutant un acide, la solution se décolore et il s'en précipite le corps métanitro tout-à-fait pur, comme le prouve son point de fusion de 94°, qu'il a sans être recristallisé. Ici on n'a donc pas la moindre formation de l'aldéhyde correspondante, que M. Nef a constatée dans le traitement des composés sodiques de quelques corps nitro par un acide.

Dosage de Na: 0.3872 gr. donnèrent 0.1345 gr. de Na_2SO_4, correspondant avec 0.0436 gr. Na.

	trouvé	calc. p. $C_6H_4 < {AzO_2 \atop CHNa}.AzO_2$
Na	11.26	11.27.

Sel de potasse. On sait que les corps nitro de la série grasse, comme le nitroéthane, ne peuvent pas donner des sels potassiques, parce que la potasse caustique en solution alcoolique cause leur décomposition. Ce n'est pas le cas ici ; on peut obtenir le sel de potasse en versant dans la solution alcoolique chaude du corps nitro une solution de potasse caustique dans l'alcool méthylique. Bientôt il se sépara des aiguilles rouges, ressemblant beaucoup à celles de la combinaison sodique. Elles sont également stables à l'air ; leur solubilité dans l'alcool est plus grande que celle du sel sodique. Pour cette raison il est difficile de les débarrasser d'un peu de potasse adhérente.

Analyse :

0.2734 gr. donnèrent 0.1160 gr. K_2SO_4 corresp. avec 0.05208 K.

	trouvé	calc. p. $C_6H_4 < {AzO_2 \atop CHK}.AzO_2$
K	19.0	17.7

La solution de ces deux sels dans l'eau donne des précipités avec les sels des métaux lourds. Ainsi le nitrate d'argent donne un précipité gélatineux, se noircissant en chauffant. $CuSO_4$

donne en chauffant un liquide bleu, d'où cristallisent par le refroidissement des cristaux trichineux. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ donne un précipité jaune-blanc amorphe, $HgCl_2$ un précipité blanc amorphe.

Combinaison avec l'ammoniaque. Ce corps curieux s'obtient le mieux en ajoutant à une solution alcoolique du corps nitro un excès d'ammoniaque alcoolique et ensuite de l'éther. Il se sépare aussitôt des aiguilles jaunes soyeuses. Cette combinaison a la formule

$$C_6H_4 < \begin{matrix} AzO_2 \\ CH_2 . AzO_2 \end{matrix} + AzH_3 + H_2O.$$

Analyse :

0.2673 gr. donnèrent, chauffés à 70° dans un courant d'air séché, un résidu, pesant 0.2239 gr. ; donc une perte de poids de 0.0434 gr. a eu lieu. L'eau et l'ammoniaque qui se dégagèrent furent fixées séparément dans un tube en U rempli de morceaux de potasse caustique et dans un appareil de Liebig à boules contenant 10 c.M.³ $^2/_5$ norm. HCl ; poids de l'eau 0.0224 gr. ; pour saturer l'acide il fallait ajouter encore 13.55 c.M.³ $^1/_5$ Norm. KOH, d'où se déduit le poids de l'ammoniaque à 0.02193 gr. Exprimé en centièmes :

	trouvé	calc. p. $C_6H_4 < \begin{matrix} AzO_2 \\ CH_2 . AzO_2 \end{matrix} + AzH_3 + H_2O$
perte de poids totale	16.2	16.1
H_2O	8.3	8.3
AzH_3	8.2	7.9

Le résidu était tout-à-fait blanc et sans être recristallisé il montrait le point de fusion de 94°. C'était donc le corps nitro inaltéré, comme il ressort aussi de l'analyse, que je viens de décrire.

Cette combinaison aquo-ammoniacale se dissocie très facilement. En l'exposant à l'air pendant un jour, elle est devenue tout-à-fait blanche ; elle a perdu l'eau et l'ammoniaque. On ne peut la conserver que dans une atmosphère d'ammoniaque ; pour la sécher je l'ai mise dans un exsiccateur pourvu de chaux mélangé avec un peu de chlorure d'ammonium. En la chauffant, la combinaison fond, mais en se convertissant complètement dans le corps métanitro original.

Le phénylnitrométhane lui-même peut aussi se combiner avec de l'ammoniaque. En ajoutant à une solution alcoolique de l'ammoniaque alcoolique, puis de l'éther, il se sépare un corps floconneux, qui semble très instable. Avec le nitrométhane et le nitroéthane je n'ai pas obtenu de précipités, en les traitant de la même manière.

Les liqueurs-mères du métanitrophénylnitrométhane déposent des cristaux et une matière huileuse. Par des cristallisations fractionnées on peut en séparer encore du corps métanitro, ce qu'on rend quelquefois plus facile en traitant la matière cristallisée avec une solution de soude. Quand le corps métanitro est en excès, les autres substances s'y dissolvent un peu plus facilement que celui-là. Mais enfin on arrive à des cristallisations et à une substance sirupeuse, qui offrent des obstacles très sérieux aux tentatives d'en séparer des combinaisons pures. Du moins, je n'y ai pas réussi. J'ai cependant prouvé que ces matières ne sont que des mélanges des nitrophénylnitrométhanes, dans lesquels le corps méta est prépondérant.

Dans une cristallisation, fondant entre 65°—80°, on dosa l'azote.

0.1667 gr. donnèrent 21.8 c.M.³ d'azote, temp. 14°, press. bar. 771 mM.

	trouvé	calc. p. $C_5H_4 < {AzO_2 \atop CH_2AzO_2}$.
Az	15.6	15.34

Ce dosage, combiné avec le fait que la matière se dissolvait entièrement avec couleur rouge dans de la soude caustique diluée, prouve ce que je viens d'énoncer. En oxydant cette cristallisation et la matière sirupeuse par le permanganate à température ordinaire, après les avoir dissoutes dans de la potasse diluée, on obtient un mélange d'acides, d'où on extrait facilement l'acide métanitrobenzoïque au moyen de son sel de baryte. La conviction s'impose, que cet acide forme la plus grande partie de la masse ; car les liqueurs-mères du m-nitrobenzoate de baryte montrent en les concen-

trant tous les phénomènes décrits par M. Windmann [1]) pour une liqueur contenant les sels de baryte des acides nitrobenzoïques. Je n'ai pas poursuivi leur séparation ; le goût doux intense de la liqueur-mère trahit la présence de l'acide ortho.

On sait que les oximes, dans lesquelles le groupe C = A z O H est combiné avec des radicaux négatifs, ont la propriété de se dissoudre avec couleur jaune ou rouge dans les alcalis. Telles sont par exemple les monoximes des α-dicétones et des α-cétoaldéhydes R . C O. C = A z O H . R′ et R. C O . C H = A z O H′; les α- et β-benzilmonoxime ; le nitrosophénol ; les nitrobenzaldoximes $Az\,O_2 . C_6 H_4 . C H . A z O H$; les acides nitroliques R . C ($A z O_2$) A z O H ; etc. D'autre part, le m—nitrophénylnitrométhane et d'autres corps nitro, comme le dinitroéthane etc., qui ont un groepe $C\begin{matrix}H\\Az\,O_2\end{matrix}$ combiné. avec des radicaux négatifs, jouissent de la même propriété. Cette analogie fait présumer que les sels de ces corps se dérivent d'une combinaison ayant un groupe C = A z O H, se formant d'un groupe nitro avec l'atome d'hydrogène lié au même atome de carbone. Pour le m-nitrophénylnitrométhane on pourrait imaginer par exemple les formules

$$A z O_2 . C_6 H_4 . C \overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{=}} A z O H \text{ [2])} \quad \text{ou} \quad A z O_2 . C_6 H_4 . C \begin{matrix} \diagup H\,O \\ \diagdown A z O H \end{matrix}$$

dont sont dérivés les sels colorés.

Tout en laissant indécis pour le moment laquelle de ces

---

[1]) **A. 193,** 204.

[2]). M. Nef a admis le groupe $-C \overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{=}} A z O H$ pour tous les corps nitro, sans cependant en donner des preuves suffisantes. Voir **A[1]. 280,** 263 et **B. 27,** 3156. V. Meyer.

formules peut être acceptée, il me semble qu'on peut déduire des expériences suivantes que le m-nitrophénylnitrométhane existe en deux modifications dont l'une, très instable, correspond avec les sels.

La couleur jaune des sels alcalins est très intense ; une solution $^1/_{1024}$ normale par exemple est encore colorée très distinctement. Or quand on ajoute à une solution diluée du sel de soude une quantité équivalente d'un acide minéral, la couleur jaune ne disparaît pas sur le champ ; au contraire elle pâlit lentement pour ne disparaître qu'après une à deux minutes, selon le degré de concentration. Quand celle-ci n'est pas trop faible, on voit cristalliser après quelque temps le corps métanitro du point de fusion de 94°. On peut expliquer ce phénomène en admettant que les anions jaunes, qui causent la coloration du liquide, se transforment en anions incolores tautomériques. La détermination de la conductibilité moléculaire μ de la solution pendant son changement de couleur mêne à la même conclusion. En effet cette conductibilité diminue en même conclusion. En effet cette conductibilité diminue en même temps que la couleur pour ne devenir constante qu'au moment où toute coloration a disparu. Voici les chiffres trouvés en mêlant des solutions $^1/_{160}$ normales du sel de soude du métanitrophénylnitrométhane et d'acide chlorhydrique en volumes égaux. Le mélange était donc $^1/_{320}$ normal pour les deux corps. Température 24°.9.

I. Très peu de temps après l'acte de mélange (liquide jaune) : $\mu = 217.0$; trois minutes plus tard (liquide incolore) : $\mu = 186.0$; après une demi-heure : $\mu = 186.0$.

II. Immédiatement après l'acte de mélange (liquide jaune) : $\mu = 244.5$; cinq minutes plus tard (liquide incolore) : $\mu = 183.3$.

La conductibilité moléculaire d'une solution de NaCl $^1/_{320}$ normale fut trouvée : $\mu = 112.5$.

En retranchant ce chiffre de ceux, trouvés pour le mélange, on obtient pour la conductibilité du m-nitrophénylnitrométhane $^1/_{320}$ normal :

immédiatement après la mise en liberté (solution jaune) : $\mu = 132.0$;

après décoloration de la solution : $\mu = 73.5$ et $\mu = 70.8$, donc en moyenne $\mu = 72.1$.

J'ai encore examiné les composés sodiques de l'éther acétylacétique, de l'éther malonique et de l'acétylacétone (préparés en dissolvant ces combinaisons dans la quantité calculée d'une lessive sodique étendue) du même point de vue ; mais ici la conductibilité n'est plus changée après avoir ajouté à la solution une quantité équivalente d'acide chlorhydrique.

Les expériences décrites ici font entrevoir la possibilité, que le métanitrophénylnitrométhane peut exister en des formes différentes, probablement en une forme qui contient la groupe A z O H, vu la coloration jaune des sels alcalins. Je suis occupé à le prouver plus exactement, aussi pour d'autres combinaisons nitro.

Groningue, Juin 1895.

Laboratoire l' Université.

Sur le point d'ébullition de la nitroglycérine,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans quelques traités sur les matières explosives l'on fait mention d'une observation de M. Champion, d'après laquelle le point d'ébullition de la nitroglycérine serait environ à 185° [1]). La méthode, dont M. C. s'est servi (en commun avec M. Leygue), ne peut être très exacte. Ces chimistes se sont servis d'une barre de cuivre, chauffée à une de ses extrémités : la barre contenait des creux remplis d'huile ou d'un alliage, dans lesquels on plaça des thermomètres. Au moment où l'équilibre de température s'était établi, les indications des thermomètres furent réunies en une courbe ; ainsi l'on put connaître la température de chaque point de la barre. Ensuite on plaça sur la barre de petits morceaux ou des gouttes de plusieurs substances explosives, répandus tout du long, dans le but d'examiner ce qui allait se passer.

Or il me semble peu vraisemblable que les explosifs solides ou liquides aient réellement acquis la température de la barre ; M.M. Leygue et Champion donnent aussi pour points de détonation des nombres qui sont de beaucoup supérieurs à ceux qu'on admet ordinairement, et qu'on a observés en chauffant les explosifs en d'épais tubes d'essai placés dans un bain d'huile. C'est ainsi qu'ils donnent pour la température de détonation de la nitroglycérine 257°, et pour celle de la poudre-coton 220°, tandis qu'il n'est pas possible de chauffer un de ces deux

---

[1]) C. R. **73** (1871), 42. Leygue et Champion, ibid. 1478. Voir aussi : Landolt-Börnstein, Tabellen, 2e édit.

explosifs à une température surpassant 190° sans provoquer la détonation, bien que les nombres qu'on trouve dépendent de la vitesse de l'échauffement du bain.

M. Champion donne encore pour la pression des vapeurs de la nitroglycérine quelques nombres, observés par M. Lorm. Ces pressions sont à 15° : 5 m.m., à 87° : 27 m.m. et à 100° 30 m.m.

Au cas où le point d'ébullition de la nitroglycérine serait situé au-dessous de 200°, il faudrait qu'on pût faire distiller la nitroglycérine à pression réduite ; on sait qu'en diminuant la pression jusqu'à celle qu'on obtient avec la trompe à eau ordinaire (12 à 20 m.m.), les points d'ébullition s'abaissent à l'ordinaire de plus de 100° [1]). Or dans le cas de l'hydroxylamine libre j'avais observe [2]) qu'on peut distiller cette substance, dont la température de détonation spontanée est située vers 130°, sans aucun danger à une pression de 20 à 40 m. m., c'est à dire à des températures de ± 60° et 70°. De plus l'hydroxylamine est un corps moins stable et par conséquent plus dangereux que la nitroglycérine; ce dernier explosif (comme la poudre-coton) à l'état de pureté parfaite peut être chauffé longtemps à une température de 100° sans subir de décomposition d'importance, tandis que l'hydroxylamine à une température de 70° à 80° et à pression ordinaire s'échauffe spontanément jusqu'à la détonation.

J'ai opéré de la façon ordinaire, tout en ayant soin de prendre un volume vide un peu notable, pour éviter une élévation de pression considérable au cas d'une décomposition spontanée trop brusque. Quelques c.c.m. furent chauffés dans un petit ballon à fractionner ordinaire, placé dans un bain de glycérine, contenant un thermomètre. J'ai chauffé ce bain jusqu'à 160°, la pression étant de ± 15 m.m. Un phénomène d'ébullition n'a pas été observé ; cependant la volatilisation de la nitroglycérine était déjà assez notable, des gouttes se condensant peu à peu aux parois du col du ballon. Je suppose que si l'on a à sa dispo-

---

[1]) Voir e. a. Anschütz. Die Destillation unter vermindertem Druck.
[2]) Ce Rec. **11**, 23.

sition une trompe à mercure, l'on réussira à distiller la nitroglycérine.

Le résultat négatif de cette expérience rend certain, que le point d'ébullition de la nitroglycérine à la pression ordinaire ne peut être de 185°. Aussi M. Champion, d'après ce qu'il me semble, n'a peut-être pas voulu donner un point d'ébullition proprement dit ; il parle dans son mémoire d'une „ébullition, volatilisation avec dégagement de vapeurs jaunes." Il s'agit donc évidemment du dégagement tumultueux de produits de décomposition gazeux qui (comme dans le cas de l'hydroxylamine) peut précéder la détonation.

L'expérience décrite n'est pas non plus d'accord avec les nombres de M. Lorm. Je suppose que le dégagement de traces de vapeurs nitreuses ait joué un rôle dans ses expériences.

Amsterdam, Mai 1895.

Laboratoire de la Marine.

Dérivés ammoniacaux de quelques sucres (lactose, maltose galactose, xylose, arabynose, rhamnose),

par *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN et F. H. VAN LEENT. [1]).

I. *Sucré de lait.*

Le gaz ammoniaque sec à la température ordinaire n'exerce aucune influence sur le sucre de lait, ou sur ses anhydrides. En solution ammoniacale aqueuse concentrée la rotation, normale au début ($[\alpha]_D = +53°$), s'abaisse lentement, jusqu'à ce qu'au bout de 5 jours ($[\alpha]_D$ étant $+30°$) la couleur brune de la solution empêche une observation ultérieure. [2])

La lactose hydratée se dissout assez bien dans une ammoniaque méthylalcoolique saturée à 17°—18° [qui contient ± 20 p. 100 du gaz]. Environ 20 gr. du sucre bien pulvérisé se dissolvent peu à peu dans 100 c.c.m. d'ammoniaque alcoolique. Abandonnée à elle-même cette solution reste claire pendant 10 à 14 jours ; parfois cependant de petits cristaux se déposent déjà de 1 à 2 jours après la dissolution. Ceci arrive presque toujours quand le sucre n'a pas été bien pulvérisé, ou que le contact de l'excès du sucre avec la solution presque saturée a duré trop longtemps. Car dans ce cas le sucre resté au fond du flacon s'est pris en une masse d'anhydride, et cet anhydride, étant moins soluble dans l'alcool ammoniacal [3]), se dépose.

---

[1]) Voir ce Rec. **12**, 286 ; **13**, 218 ; **14**, 98, et la thèse pour le doctorat en chimie à l'université de Bâle de M. F. H. van Leent. 1894. Mouton, la Haye.

[2]) Voir Urech, Ber. **15**, 2132.

[3]) C'est une règle générale que les hydrates des sucres sont plus solubles dans l'ammoniaque méthylalcoolique (et dans l'alcool seul) que les anhydrides.

Les solutions qui sont restées claires, ou celles qui ont été décantées de l'anhydride, abandonnées à elles-mêmes, donnent lieu après 11 à 18 jours [d'après leur concentration], à la formation d'un dépôt de petites aiguilles presque blanches qui peuvent se réunir en forme de mamelons. Pendant ce laps de temps le pouvoir rotatoire de ces solutions s'est lentement abaissé. L'angle de rotation d'une solution, contenant 8 p. 100 de sucre, était au début dans le tube de 200 m.m. = + 7°.22′ ; après 18 jours il était tombé à + 5°.42 , la solution étant restée limpide. Quand le dépôt cristallin du dérivé ammoniacal, qui est un produit d'addition de lactose anhydre et d'ammoniaque, et qu'on peut nommer par conséquent lactose-ammoniaque, n'augmente plus après quelques jours, on décante et on lave à l'alcool méthylique.

Dans le courant de cette étude on a observé que la substance, placée dans un exsiccateur, abandonnait lentement de l'ammoniaque, car la teneur en carbone augmentait et celui en azote s'abaissait. Pour deux échantillons de la substance, analysés aussi vite que possible après le dessèchement complet, nous avons trouvé :

	I	II	Calculé pour $C_{12} H_{22} O_{11} Az H_3$
C	49.0 p. 100	40.8 p. 100.	40.1 p. 100
H	6.8	7.3	7.0
Az	3.5 à	3.6	3.9

Des échantillons, conservés plus ou moins longtemps dans un exsiccateur, ont donné pour la teneur en carbone 41.6 p. 100, 42.6 p. 100 et 41.1 p. 100 et pour l'azote 3.4 p. 100 et 3.1 p. 100. Nous avons réussi cependant à obtenir la substance à l'état de pureté suffisante en faisant sécher les cristaux dans un exsiccateur avec de la potasse, mouillée un peu par de l'ammoniaque aqueuse, donc dans une atmosphère contenant du gaz ammoniaque. Mise ensuite 1 à 2 heures dans un exsiccateur ordinaire, pour la débarrasser de l'ammoniaque absorbée, nous avons trouvé pour la substance 3.75 p. 100 d'azote au lieu de 3.9 p. 100 ; le corps ne sentait plus l'ammoniaque. Quand on met encore en ligne de compte que les cristaux ne sont pas totalement blancs, mais tant soit peu colorés en jaune, et qu'on

ne peut pas faire recristalliser la substance, nous croyons qu'il sera bien prouvé que le dérivé ammoniacal de la lactose possède la composition $C_{12} H_{22} O_{11} . Az H_3$, c'est à dire que c'est une aldéhyde-ammoniaque. Comme tous les corps appartenant à cette classe, il se décompose spontanément à l'air ; la substance sèche, conservée dans un flacon bouché, sent bientôt l'ammoniaque ; il en est de même de sa solution aqueuse.

Le dosage de l'azote a été fait d'abord selon la méthode Kjeldahl ; cependant nous avons établi bientôt, qu'on peut doser l'azote plus facilement encore par titrage, en faisant bouillir la substance avec de l'acide sulfurique à $^1/_{10}$ normal. Si l'on commence par ajouter 5 c. c. m. de cet acide à une solution de $\pm$ 1 gr. de la base, colorée en bleu par du tournesol, la couleur devient rouge ; environ 10 min. après elle revient de nouveau en bleu. L'on peut répéter cette addition de 5 c. c. m. d'acide à quelques reprises ; le temps qui s'écoule chaque fois avant que la couleur bleue soit rétablie devient de plus en plus long (ce qui du reste est clair) sans qu'on arrive, du moins après quelques jours, au point où toute la substance se transforme. Cependant si l'on fait bouillir la solution additionnée d'un excès d'acide, l'on peut décomposer le corps en 15 à 20 min. Ainsi, après l'ébullition de 0,6618 gr. avec 50 c. c. m. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ n. pendant 20 min., 17.65 c. c. m. avaient servi à se combiner à l'ammoniaque, ce qui correspond à 3.75 p. 100 d'azote (calc. 3.9 p. 100). .

Si l'on distille la solution aqueuse, on peut recueillir environ la moitié de l'ammoniaque, tandis qu'en même temps des substances brunes prennent naissance. La solution, évaporée à siccité, donne un résidu qui, au moyen d'alcool méthylique, peut être débarrassé de ces substances brunes ; recristallisé dans l'eau on obtient de la lactose pure.

Le sucre se forme également, si l'on fait évaporer à l'air ou dans le vide à la température ordinaire la solution de la lactose-ammoniaque, tout en répétant cette évaporation à quelques reprises.

Une solution, contenant 2,5 gr. de lactose-ammoniaque sur 25 c. c. m., dévie de $+ 7° 54'$ le plan de polarisation dans le tube de 200 m.m., donc $[\alpha]_D = + 39°.5$. La rotation reste

constante pendant trois semaines, si la perte d'ammoniaque est évitée. La dissociation ne paraît pas très notable [1]) ; l'équilibre s'est établi immédiatement après la dissolution. La solution se colore peu à peu en brun. Si l'on ajoute en même temps une quantité équivalente d'acide sulfurique, la rotation monte peu à peu ; après ± 8 jours elle a atteint celle du sucre de lait. 2.5 gr. et 6.5 c. c. m. de H_2SO_4 norm., portés à 25 c.c. m., indiquaient dans le tube de 200 m.m. $\alpha = 8° 8'$, un jour plus tard 8° 40', et après huit jours $\alpha = 10° 24$ (donc $[\alpha]_D = + 52°$).

Nous n'avons pas réussi à obtenir des sels de cette substance basique, ce qui du reste n'est pas surprenant. Si l'on ajoute à la solution aqueuse concentrée de la base une solution d'acide oxalique dans l'alcool, puis de l'alcool jusqu'au moment où un précipité commence à se former, l'on obtient après quelque temps un mélange de cristaux, qui est formé d'oxalate acide d'ammoniaque et de sucre de lait.

La détermination du poids moléculaire d'après Raoult-Beckmann a prouvé également qu'en solution diluée la lactose-ammoniaque est dissociée partiellement :

P. d. matière	0.4144	0.4612	0.4076	0.4866	0.4414	0.4456
eau	92.5	92.5	85	85	85	85
abaissement	0.037	0.035	0.043	0.049	0.048	0.046
poids mol.	224	264	207	219	202	213

Le poids moléc. calculé est de 359. [2])

Les trois anhydrides du sucre de lait [3]) sont beaucoup moins solubles dans l'alcool ammoniacal que l'hydrate. L'anhydride hémirotatoire γ ($[\alpha]_D = 39°$), qui est le plus soluble, donne p. e. une solution saturée qui contient ± 4 p. 100 de sucre.

---

[1]) Voir la détermination du poids moléculaire.

[2]) Il faut mettre en ligne de compte que l'ammoniaque est dissociée un peu en ions.

[3]) Les observations que nous avons faites sur les différents anhydrides de la lactose seront publiées plus tard. Voir la thèse citée.

Toutes abandonnent après 5 à 6 semaines des cristaux ressemblant la lactose-ammoniaque ; celle qui est obtenue avec l'anhydride γ donnait 3.6 p. 100 d'azote.

II. *Maltose.*

La maltose ordinaire hydratée se dissout aisément dans l'ammoniaque méthylalcoolique. La solution qui se colore peu à peu en brun fait naître après quelques semaines des croûtes cristallines plus ou moins brunes. Si l'on se sert d'une solution ammoniacale dans l'alcool ordinaire absolu, cette coloration en brun ne se présente pas, de sorte qu'on obtient la nouvelle substance à l'état de pureté. La solubilité dans l'ammoniaque éthylalcoolique étant cependant très petite, le rendement n'est que peu notable. Les masses cristallines ont pris souvent la forme d'hémisphères très peu colorés, adhérents aux parois du flacon et dénonçant la présence de couches superposées.

Le dérivé ammoniacal de la maltose est plus stable que la lactose-ammoniaque ; placé dans un exsiccateur il ne perd pas d'ammoniaque ; il se laisse recristalliser dans de l'alcool méthylique de $\pm$ 80 p. 100, tout en subissant cependant une décomposition peu notable, qui se trahit par une faible odeur d'ammoniaque pendant l'ébullition. On l'obtient ainsi sous forme d'aiguilles presque incolores. Cette stabilité plus grande s'explique par le fait que le dérivé de la maltose n'est pas, comme celui de la lactose, un simple produit d'addition, une aldéhyde-ammoniaque, mais un corps formé sous perte d'une molécule d'eau. Ceci résulte de l'analyse, notamment de la teneur en carbone.

0.1046 gr. donnèrent 0.1628 gr. CO_2 et 0.0690 gr. H_2O.
0.5024 „ d'après Kjeldahl avaient saturé 13.8 c.c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n.
0.4122 „ bouillis avec 50 c.c. m. H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n. avaient saturé 11.4 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$.

	Trouvé :		Calculé : p. $C_{12}H_{20}O_{10}Az H_3$	p. $C_{12}H_{22}O_{11}.AzH_3$
C	42.5		42.2	40.1
H	7.3		6.8	7.0
Az	3.8	3.9	4.1	3.9

Deux autres analyses élémentaires, faites avec la substance non recristallisée, ont donné : C 41.8 et 42.8 ; H 7.1.

La substance fond à ± 165° en se décomposant.

Le dosage de l'azote par ébullition avec de l'acide sulfurique titré démontre que la „maltosamine"[1]) se décompose en contact avec les acides. Or nous n'avons pu préparer d'oxalate en opérant de la même manière que dans le cas de la lactose-ammoniaque ; la formation de l'oxalate acide d'ammoniaque a été seule constatée.

L'angle de rotation d'une solution aqueuse de 1 gr. sur 10 c. c. m. dans le tube de 100 m. m. est = + 11° 48′ ; donc $[\alpha]_D$ = + 118°. 1 gr. dissous avec 3 c. c. m. d'acide normal dans un ballon de 10 c. e. m. indiquait d'abord + 11° 48′, après un jour + 12° 10′, après 5 jours + 12° 56′ ; $[\alpha]_D$ + 129°, donc la rotation de la maltose hydratée.

III. *Galactose.*

a. Galactosamine-ammoniaque.

100 c. c. m. d'une solution saturée d'ammoniaque dans l'alcool méthylique absolu dissolvent environ 7 gr. de galactose. Après quelques jours de petites aiguilles commencent à se déposer qui, en grandissant peu à peu, se transforment en rosettes. Quinze jours après l'on décante la solution, on lave à l'alcool méthylique contenant un peu d'ammoniaque, et on fait sécher dans un exsiccateur à potasse, contenant une atmosphère d'ammoniaque. Les cristaux sont mis ensuite pendant 1 à 2 h. dans un exsiccateur à acide sulfurique, pour les débarrasser de l'ammoniaque absorbée. Il est nécessaire d'opérer de cette façon, parce que la substance qui contient deux mol. d'ammoniaque sur une mol. du sucre est très instable ;

---

[1]) Le nom de „osamines" est donné aux dérivés ammoniacaux des sucres qui, lors de leur action avec l'ammoniaque, ont perdu une molécule d'eau.

elle perd de l'ammoniaque plus facilement encore que la lactose ammoniaque. Le corps fond de 113° à 114° en dégagent de l'ammoniaque et en se colorant en brun ; il est assez hygroscopique.

D'après l'analyse il faut considérer cette substance comme formée d'après l'équation :

$$C_6 H_{12} O_6 + 2 A z H_3 = C_6 H_{10} O_6 . 2 A z H_3 + H_2 O,$$

de sorte qu'une molécule d'ammoniaque a réagi avec élimination d'eau, tandis que l'autre est liée par addition.

0.2856 gr. donné 0.3854 gr. $C O_2$ et 0.2120 gr. $H_2 O$.
0.3442 „ , analysées d'après Kjeldahl, ont saturé 34.1 c.c.m. de H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n.
0.3250 gr., bouillis avec 50 c.c. m. de $H_2 S O_4$ à $^1/_{10}$ n., ont saturé 32.1 c. c. m. à $^1/_{10}$ n.

	Trouvé :		Calc. p. $C_6 H_{10} O_5 (Az H_3)^2$:
C	36.8		36.7
H	8.2		8.1
A z	13.9	13.9	14.3

Séché promptement dans le vide la teneur en azote était de 13.5 p. 100, tandis que des échantillons conservés longtemps donnaient 12.9 à 12.1 p. 100 d'azote et 37.6 p. 100 de carbone.

La solution aqueuse sent l'ammoniaque ; la détermination du poids moléculaire d'après Raoult-Beckmann démontre que la dissociation est assez notable.

P. d. matière	eau	abaissement	poids mol.	calculé.
0.5098	83.3	0.097°	117	196
0.5434	„	0.145°	83	

Il est bien clair par conséquent, que la substance ne forme pas de sels.

Une solution aqueuse, évaporée à plusieurs reprises dans le vide à la température ordinaire, a donné enfin un sirop qui, dissous dans de l'alcool méthylique, a fait naître de la galactose cristallisée.

En faisant bouillir la solution aqueuse de 1 gr. dans 250

c. c. m., elle perd la majeure partie de l'ammoniaque (9.4 p. 100), tout en se colorant en brun. Par rapport à une quantité insuffisante d'acide dilué la solution, additionnée de tournesol, se comporte comme la lactose-ammoniaque ; colorée d'abord en rouge, elle ne tarde pas à bleuir après quelque temps.

La rotation spécifique s'abaisse assez vite. 3.207 gr., dissous dans un ballon de 25 c. c. m., indiquaient dans un tube de 100 m. m. $\alpha = 11° 12'$; après 2 jours la rotation était devenue $+ 7° 58'$, puis elle restait à peu près constante. Donc $[\alpha]_D$ s'est abaissé de $87° 3'$ à $62° 5'$; ce dernier nombre calculé pour la galactose devient 68° ; la rotation spécifique de la galactose ($81° 5'$) n'est par conséquent pas atteinte. [1])

Il en est ainsi cependant quand on prend une solution acide ; une solution de 1.5 gr. avec 15 c. c. m. d'acide sulfurique normal dans un ballon de 25 c. c. m., observée dans le tube de 200 m. m., a donné au début $\alpha = 7° 56'$, et une semaine plus tard $\alpha = 8° 54'$; puis la déviation restait constante. Calculé pour la quantité équivalente de galactose le dernier nombre donne $[\alpha]_D = + 80° 6$, au lieu de 81°, 5.

b. Galactosamine $C_6 H_{13} Az O_5$.

La solution ammoniacale méthylalcoolique, qui au bout de quelques semaines a déposé le corps décrit ci-dessus, abandonne, souvent simultanément avec celui-ci, de longues aiguilles blanches, unies en rosettes et qui ont un aspect tout différent de celui du premier corps. Ces cristaux, lavés à l'alcool méthylique, peuvent être séchés dans un exsiccateur ordinaire sans perdre d'ammoniaque. On peut recristalliser la substance dans de l'alcool méthylique bouillant de ± 80 p. 100 sans décomposition notable, de sorte qu'elle est beaucoup plus stable que le

---

[1]) Il va sans dire que le nombre + 87°.3 pour $[\alpha]_D$ ne saurait être envisagé comme appartenant au corps pur tel quel, vu la dissociation que subit la substance, jointe probablement à la décomposition hydrolytique.

Quant au fait que le pouvoir rotatoire des solutions ammoniacales s'abaisse lentement, il faut mettre en ligne de compte l'influence particulière qu'exercent les alcalis dilués, non observée jusqu'ici, influence dont traitent les mémoires p. 156 et 205.

Ces remarques s'appliquent aussi aux autres „osamines."

dérivé à deux molécules d'ammoniaque. L'analyse a prouvé qu'elle est formée d'une molécule de galactose et d'ammoniaque, avec perte d'une molécule d'eau.

0.2760 gr. ont donné 0.4096 gr. CO_2 et 0.1826 gr. H_2O.
0.5370 gr., analysés d'après Kjeldahl ont saturé 29.6 c.c. m. de H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n
0.4510 gr., bouillis avec 50 c. c. m. de H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n., en ont saturé 25.2 c. c. m.

	Trouvé		Calculé pour $C_6H_{13}AzO_5$
C	40.5		40.2
H	7.4		7.3
Az	7.8	7.7	7.8

Le corps est par conséquent isomère avec la chitosamine (nommée jusqu'ici glucosamine), l'isoglucosamine et l'acrosamine de M. E. Fischer (connues sous forme de sels)[1]), et avec la d-glucosamine [2]). Il fond à ± 141° avec décomposition et en se colorant en brun. Le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution de 10 p. 100 est + 64° 3′ ; il s'abaisse lentement jusqu'à + 58° 3′ en trois semaines[3]). La solution aqueuse ne sent pas l'ammoniaque, de sorte que ce corps est beaucoup plus stable que le dérivé à deux molécules d'ammoniaque. La formation de son oxalate au sein d'une solution alcoolique n'a cependant pas réussi.

La détermination du poids moléculaire d'après Raoult-Beckman démontre aussi que la dissociation hydrolytique de la galactosamine n'est que peu notable :

matière	eau	abaissement	p. mol.	calculé
0.5536 gr.	82.3 gr.	0.077	161	179
0.5262 ,,	,,	0.072	163	

---

[1]) Ces trois bases qui ne sont pas encore connues à l'état de pureté peuvent former des sels ; comme cette faculté fait défaut aux osamines dont traite ce mémoire (les efforts à préparer des sels seront pourtant poursuivis) il paraît que leur constitution diffère de celle des trois osamines nommées.

[2]) Ce Rec. **14**, 98.

[3]) Ce nombre est presque identique à celui pour la galactosamine-ammoniaque, calculé pour le poids équivalent de la galactosamine (62°.5′ devient 65°.8′).

Le fait que la galactosamine ne forme par de sels est comfirmé par l'action décomposante des acides. La solution de 0.500 gr. de la substance, colorée en bleu par du tournesol, fut additionnée d'une quantité d'acide à $^1/_{10}$ n. telle, qu'elle se colorait en rouge. Après huit minutes environ la coloration bleue s'était rétablie. Quoique cette transformation se ralentît de plus en plus, on pouvait ajouter cependant en 8 h. à peuprès la quantité calculée (27.5 c. c. m.) de l'acide. 2.5 Gr., dissous avec 12.5 c. c. m. d'acide sulfurique normal dans un ballon de 50 c. c. m., indiquaient dans le tube de 200 m. m. $\alpha = + 6° 6'$; au bout de huit jours α était monté jusqu'à $+ 7° 46'$, donc $[\alpha]_D$ de 61° jusqu'à 77° 7', à peu près le nombre pour la galactose.

Le fait que la formation des cristaux de la galactosamine ne commençait qu'après que le dérivé à deux molécules d'ammoniaque se fût déposé, fit naître l'idée que l'addition ultérieure de la seconde molécule d'ammoniaque fût contrariée dès le moment que la teneur en eau, formée lors de la réaction avec la première molécule d'ammoniaque, avait atteint une certaine élévation. L'expérience a confirmé cette supposition. En ajoutant 6 c. c. m. d'eau à la solution de 30 gr. de galactose dans 500 c. c. m. d'ammoniaque méthylalcoolique, la quantité de galactosamine-ammoniaque n'était que peu notable ; sa formation fut empêchée totalement en additionnant 250 c. c.m. de l'alcool ammoniacal de 15 gr. de galactose, dissous dans 20 c. c. m. d'eau chaude. Après une dizaine de jours la galactosamine seule se déposait.

En faisant bouillir 3 gr. de galactosamine avec 50 c. c. m. d'alcool méthylique absolu, une partie de l'ammoniaque, la moitié environ, se sépare. La solution refroidie, additionnée d'éther sec, fait naître peu à peu un dépot cristallin, très hygroscopique, qui fera l'objet d'une étude ultérieure.

IV. *Xylose.* [1])

La xylose est bien soluble dans l'ammoniaque méthylalcoolique. Au bout de 3 à 4 jours un dérivé cristallin blanc se dépose. Quand la solution est concentrée elle se prend en masse. Lavée à l'alcool méthylique et séchée dans un exsiccateur, la substance est pure ; elle fond à ± 130° en se décomposant et en se colorant en brun. La solution aqueuse ne sent pas l'ammoniaque.

L'analyse élémentaire a prouvé que le corps possède la composition $C_5 H_{11} Az O_4$; il s'est donc formé sous perte d'une molécule d'eau d'après l'équation :

$$C_5 H_{10} O_5 + Az H_3 = C_5 H_{11} Az O_4 + H_2 O.$$

0.2744 gr. ont donné 0.4074 gr. CO_2 et 0.1868 gr. H_2O.
Le dosage de l'azote fait par ébullition avec 50 c. c. m. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ normal a donné :
0.3154 gr. = 21.0 c. c. m.
0.3196 „ „ 21.1 c. c. m.
d'après Kjeldahl :
0.5220 gr. = 33.9 c. c. m.

		Trouvé		Calculé.
C		40.5		40.4
H		7.6		7.4
Az	9.3	9.2	9.65	9.4

L'angle de rotation d'une solution de 10 p. 100 dans le tube de 100 m. m. est = — 1° 50′, donc $[\alpha]_D$ = — 18° 3′ ; après quinze jours il s'était élevé jusqu'à — 0° 46′, ce qui prouve l'existence d'une transformation. En solution acide la rotation atteint celle de la xylose. 1 gr. dissous dans un ballon de 25 c. c. m. avec 10 c. c. m. d'acide sulfurique normal indiquait déjà quelques heures dans le tube de 200 m. m. : α = + 1° 30′ donc $[\alpha]_D$ = + 18° 8′.

---

[1]) Nous devons les échantillons de xylose, d'arabinose et de rhamnose à l'obligeance de M. W. Alberda van Ekenstein.

V. *Arabinose.*

L'arabinose se dissout aussi abondamment dans l'alcool méthylique ammoniacal. Cependant le dérivé ammoniacal, formé déjà après quelques jours de contact[1]), est tellement soluble, qu'aucun dépôt ne se forme spontanément, même après plusieurs mois. En ajoutant cependant de l'éther sec, jusqu'à ce que le précipité blanc qui prend naissance ne se dissolve plus que difficilement, et en abandonnant la solution à elle-même, l'on voit apparaître après quelques jours de petits hémisphères blancs, cristallins. D'après l'analyse élémentaire il s'agit ici d'une substance qui s'est formée aussi avec élimination d'une molécule d'eau :

0.238 gr., bouillis avec H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n., en ont saturé 16.5 c. c. m.
0.800 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 52.5 „
0.5184 gr. analysés d'après Kjeldahl ont saturé 33.4 c. c. m.

	Trouvé :			Calculé pour $C_5H_{11}AzO_4$
Az	9.7	9.2	9.15	9.4

La substance fond à ± 124° en se colorant en brun.

1 gr., dissous dans l'eau dans un ballon de 10 c. c. m., indiquaient dans le tube de 100 m. m. $\alpha = +8°.18'$, donc $[\alpha]_D = +83°$ (t = 20°). 8 c. c. m. de cette solution, additionnés de 75 c. c. m. de H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n., bouillis pendant $^1/_2$ h. indiquaient dans le tube de 500 m. m. $\alpha = 4°54'$, donc $[\alpha]_D = 102°$ (pour l'arabinose $[\alpha]_D = 103°$).

Le corps est stable à l'air. Sa solution aqueuse sent l'ammoniaque quelques heures après la dissolution ; l'acide dilué la décompose lentement comme les autres osamines.

VI. *Rhamnose.*

Le dérivé ammoniacal de la rhamnose peut être obtenu aisément en dissolvant 3 gr. de ce sucre dans 10 c. c. m. d'ammo-

[1]) L'angle de rotation de 1 gr. d'arabinose, dissous dans de l'ammoniaque méthylalcoolique dans un ballon de 50 c. c. m., observé dans le tube de 400 m. m., est tombé après six jours de + 5° 18′ à + 1° 34′.

niaque méthylalcoolique. Au bout de 5 ou 8 jours il se dépose promptement, ou bien la solution se prend momentanément en une masse blanche en la secouant[1]). La substance formée diffère de tous les autres dérivés ammoniacaux, étudiés jusqu'ici, par le fait qu'une molécule d'alcool méthylique est entrée dans la combinaison au lieu de la molécule d'eau qui a été éliminée. On peut prouver la présence de l'alcool dans la substance, séchée dans le vide dans un exsiccateur, en la chauffant avec précaution dans un tube à essai. Des gouttelettes qui, absorbées dans un petit morceau d'amianthe, brûlent à flamme incolore se condensent aux parois. Le résultat de l'analyse élémentaire correspond à la formule $(C_6 H_{13} A z O_4)^2 + C H_3 O H$.

0.2250 gr. ont donné 0.3540 $C O_2$ et 0.1726 $H_2 O$.
0.2358 „ „ „ 0.3692 „ „ 0.1792 „
0.5668 gr. analysés d'après Kjeldahl, ont saturé 30.3 c. c. m. de $H_2 S O_4$ à $^1/_{10}$ n.
0.5284 gr. bouillis avec du $H_2 S O_4$ à $^1/_{10}$ n. en ont saturé 29.6 c. c. m.
0.5294 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 29.9 „
0.4670 „ (recrist.) „ „ „ „ „ „ „ 25.5 „

	Trouvé :				Calculé p. $C_6 H_{13} A z O_4 + M$	$(C_6 H_{13} A z O_4)^2 + M$
C	42.9	42.7			43.1	43.6
H	8.5	8.4			8.7	8.4
A z	7.5	7.8	7.9	7.7	7.2	7.8

Un dosage de l'alcool méthylique pourrait fixer définitivement la formule. En chauffant la substance, même dans le vide à température basse, elle perd, outre de l'alcool, de l'ammoniaque, et une quantité tellement notable pour pouvoir doser l'alcool par distillation de la solution acidulée n'était pas à notre disposition.

Le corps peut être recristallisé dans l'alcool méthylique absolu. Exempt d'alcool il fond à ± 116° ; il commence déjà à se colorer à perdre de l'ammoniaque avant cette température.

La solution aqueuse de 0,5 gr. sur 10 c. c. m. donne dans le tube de 100 m. m. : $\alpha = + 1° 54'$; après 3 jours il est resté

[1]) L'angle de rotation d'une solution de 1 gr. de rhamnose sur 10 c. c. m. d'ammoniaque alcoolique, observé dans le tube de 100 m. m., monte en quelques semaines de — 1° 20′ jusqu'à + 0.°48′. En transvasant la solution elle se solidifiait.

constant ; donc $[\alpha]_D = 38°0'$. La même solution (9.8 c. c. m.), additionnée de 3 c. c. m. H_2SO_4 n., a donné après un jour : $\alpha = 0° 58'$, après 10 j. : $\alpha = 0° 28'$, donc $[\alpha]_D$ est tombé à $+ 12°$; calculé pour la rhamnose ce dernier nombre devient $+ 9° 7'$, tandis que pour le sucre pur $[\alpha]_D = + 7° 9'$.

Avec de l'ammoniaque éthylalcoolique l'on obtient également une substance cristallisée qui contient cet alcool et qui est un peu moins stable que le dérivé méthylalcoolique. Elle peut être recristallisée cependant dans l'alcool absolu et séchée complètement dans un exsiccateur qui contient de la potasse mouillée avec un peu d'alcool, puis dans un exsiccateur à acide sulfurique. Chauffée la substance fond à 80° en perdant l'alcool et un peu d'ammoniaque ; elle reste incolore.

La rotation spécifique est un peu inférieure à celle de la rhamnosamine méthylalcoolique. 0.360 gr., dissous dans un ballon de 10 c. c. m. à 23°, ont indiqué $\alpha = + 1°$, donc $[\alpha]_D = + 28°$.

D'après l'analyse la formule est $(C_6H_{13}AzO_4)^2 + C_2H_5OH$.

0.2156 gr. ont donné 0.3538 gr. CO_2 et 0.1730 gr. H_2O.
0.5850 gr. (recrist.) bouillis avec du H_2SO_4 à $^1/_{10}$ n. ont saturé 31.7 c.c.m.

	Trouvé	Calculé p. $C_6H_{13}AzO_4$ + Eth.	$(C_6H_{13}AzO_4)^2$ + Eth.
C	44.8	46.—	45.2
H	8.9	9.1	8.6
Az	7.6	6.7	7.5
C_2H_6O	± 10	22.—	12.1

Pour doser l'alcool nous avons chauffé 0.4532 gr. de la substance dans le vide à 60°—70° auprès du pentoxyde de phosphore ; après 15 h. la perte en poids était de 0.0442 gr., après 6 h. de plus de 0.0448 gr., donc ± 10 p. 100. La substance avait perdu également de l'ammoniaque, la teneur de celle-ci s'était abaissée à 5.8 p. 100. Il nous paraît certain que la première formule qui contient 22.0 p. 100 d'alcool est exclue.

Les premières gouttes qui distillaient de la solution, obtenue par ébullition avec l'acide à $^1/_{10}$ n., chauffées avec de l'iode et de la potasse donnaient de l'iodoforme.

Toutes les solutions, obtenues lors du dosage de l'azote

furent évaporées. Le résidu, repris par de l'alcool méthylique et filtré des sulfates, puis décoloré par du noir animal, a donné de la rhamnose cristallisée.

Le sirop de mannose, dissous dans de l'ammoniaque alcoolique n'a pas donné de dérivé ammoniacal. La solution ne donnait aucun dépôt après plusieurs mois ; l'addition d'éther sec ne fit précipiter que des masses amorphes. Evaporée et placée dans le vide la solution ne laissait qu'un sirop qui contenait à peu près 4 p. 100 d'azote, au lieu d'environ 8 p. 100 que demande un dérivé en C_6.

Dans une communication parue récemment M. Herzfeld annonce qu'il a obtenu la mannose pure ; aussitôt que nous l'aurons à notre disposition nous répèterons nos expériences avec ce sucre.

Nous devons un échautillon pur de glucoheptose à l'obligeance de M. E. Fischer de Berlin. Ce sucre se dissout aisément dans l'ammoniaque méthylalcoolique. Nous n'avons pas réussi cependant à obtenir un dérivé ammoniacal cristallin, ni par addition de plusieurs dissolvants, ni par évaporation de la solution qui avait été abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, et dont la rotation restait constante. L'addition l'éther sec ou l'éther de pétrole donnait des dépôts amorphes. Le résidu résineux, obtenu par évaporation, contenait 2.9 p. 100 d'azote.

Amsterdam, Mai 1895.

Laboratore de la Marine.

P.S. Pour quelques-uns de ces dérivés ammoniacaux je vais étudier la vitesse de transformation en sucre et en ammoniaque sous l'influence de la quantité équivalente d'acide et en solution diluée. Elle peut être mesurée par le changement du pouvoir rotatoire. Il faut que cette vitesse dépende exclusivement de la diminution de la concentration, car les ions hydrogène disparaissent au fur et à mesure que les osamines sont décomposées. Des expériences provisoires ont démontré qu'à la température ordinaire cette vitesse est trop notable pour être mesurée exactement. L. d. B.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

IX. *Sur le trinitrobenzène symétrique,*

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET F. H. VAN LEENT.

Dans une note sur „le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées" [1]) l'un de nous a communiqué, que la solution méthylalcoolique du trinitrobenzène, additionnée de potasse aqueuse concentrée, fait naître après quelques minutes des cristaux rouge-foncé, à eclat vert métallique, tandis que la soude dans les mêmes circonstances donne lieu à une substitution quantitative d'un des groupes nitro par l'oxyméthyle, et fait naître après quelques jours des cristaux blancs de dinitroanisol symétrique.

Si l'on ajoute à la solution de 10 gr. de trinitrobenzène dans ± 225 c. c. m. d'alcool méthylique de 96 p. 100, refroidie à 20°, un peu plus que la quantité calculée (1 mol.) d'une solution aqueuse très concentrée et titrée de potasse [2]), diluée par un peu d'alcool méthylique, la solution se colore en rouge-foncé ; après 5 à 10 minutes la formation des cristaux rouges commence ; après une heure la quantité qui s'est déposée, lavée à l'alcool méthylique et séchée dans un exsiccateur, est de 10 gr. Le liquide mère contient du nitrite et donne, après la distillation de l'alcool, un peu de dinitroanisol. Une partie du trinitrobenzène a été transformée par conséquent dans le même sens qu'avec de la soude.

---

[1]) Ce Rec. **14**, 89.

[2]) 6 gr. d'une solution contenant 0.484 gr. K O H par gr.

Chauffés sur une lame de platine ou dans un tube les cristaux détonent violemment; la cendre est alcaline. Pulvérisés et portés dans de l'acide dilué, ils régénèrent du trinitrobenzène fondant à 122°, et avec lequel on peut préparer de nouveau les mêmes cristaux rouges. Traités avec de l'eau ils se colorent bientôt en brun sale, tout en donnant une solution alcaline avec formation de nitrites et de tétranitro-azoxybenzène.[1])

L'analyse élémentaire de la substance qui a conduit à la formule II a présenté quelques difficultés, à cause de ses propriétés explosives. En la mélangeant cependant avec une quantité assez grande de chromate de plomb pulvérisé, l'on réussit à empêcher une explosion dans le tube.

0.2976 gr.	ont	donné	0.3180 gr.	CO_2	et 0.0720 gr. H_2O.
0.2548 „	„	„	0.2718 „	„	
0.2374 „	„	„	0.2500 „	„	0.0582
0.3088 „	„	„	37.7 c. c. m. d' Az (Bar. 770 m. m.) à 16°		
1.0112 „	„	„	0.3000 gr. K_2SO_4		
1.0276 „	„	„	0.3068 „	„	
0.8086 „	„	„	0.2404 „	„	
1.0120 „	„	„	0.3010 „	„	

	Trouvé:			
C	29.1	29.1	28.8	
H	2.7		2.7	
Az	14.4			
K	13.3	13.4	13.35	13.35
$C_6H_3(AzO_2)^3$	72.9 (voir plus haut)			

	I.	Calculé pour:	II
	$C_6H_3(AzO_2)^3 + KOCH_3 + H_2O$		$[C_6H_3(AzO_2)^3 + KOCH_3]^2 + H_2O$
C	27.9		28.8
H	2.6		2.4
Az	14.0		14.4
K	13.0		13.35
$C_6H_3(AzO_2)_3$	70.7		73.0

Les dosages de carbone et de potasse ont été faits avec des échantillons différents. La teneur en trinitrobenzène a été déterminée par décomposition d'une quantité pesée de la substance pulvérisée par de l'acide dilué; le précipité fut lavé sur un filtre pesé jusqu'à ce que la réaction acide eût

[1]) Ce Rec. **13**, 150.

disparu, ce qui exige plusieurs lavages. Comme le trinitrobenzène n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'eau[1]), il faut que cette solubilité soit mise en ligne de compte: 1.655 gr. ont donné ainsi 1.206 gr. = 72.9 p. 100.

Pour démontrer la présence du méthylate nous avons pris 6 gr. des cristaux rouges pulvérisés. Ils ont été décomposés totalement par 15 c. c. m. d'un acide sulfurique dilué. En distillant le liquide 5 c. c. m. d'un poids spéc. de 0.980 ont été recueillis; ces 5 c. c. m. contiennent environ 0.6 gr. d'alcool méthylique, tandis que la quantité calculée pour 6 gr. de substance est de 0.66 gr. Ce résultat est assez exact pour prouver qu'une molécule d'alcool méthylique est présente sur 1 mol. de trinitrobenzène. En distillant de nouveau les 5 c. c. m., on peut recueillir quelques gouttes qui brûlent à flamme presque incolore.

Nous n'avons pas réussi à séparer l'eau telle quelle et à démontrer sa présence par l'analyse. Si l'on chauffe la substance dans le vide à une température de 80 à 90°, elle perd en poids, mais cette perte qui au commencement est très lente, s'accélère, et elle devient constante après 25 h., quand elle a atteint 10 à 12 p. 100; la substance s'est décomposée totalement avec formation de nitrite et a perdu alors évidemment de l'alcool méthylique. Le preuve cependant, qu'il s'agit ici d'une combinaison contenant de l'eau, a été portée par l'expérience synthétique suivante. Si l'on ajoute à une solution de 1 à 2 gr. de trinitrobenzène dans l'alcool méthylique absolu (distillé après la dissolution de sodium) la quantité calculée (1 mol.) d'une solution de potassium dans l'alcool méthylique absolu[2]), aucune cristallisation ne se manifeste, même après l'addition d'éther ou d'un peu d'éther de pétrole sec. En abandonnant la solution à elle-même, une substitution lente a lieu comme dans le cas du méthylate de sodium. Cependant si l'on ajoute à la solution

---

[1]) 41.36 gr. de la solution aqueuse, évaporés dans le vide dans un exsiccateur, ont donné 0.0172 gr., donc 0.04 p. 100.

[2]) La solution de potassium dans l'alcool méthylique absolu, contenant 0.054 gr. $K O C H_3$ p. gr., ne se colore pas après plusieurs mois et conserve son titre, comme la solution méthylalcoolique du sodium (ce Rec. **10**, 103. Note).

quelques gouttes d'eau, les cristaux rouge-foncé ne tardent pas à se former après quelques minutes.

La substance, chauffée de 100 à 110°, perd lentement en poids. Cette perte cependant dépasse de beaucoup celle qui correspondrait à une molécule d'eau, elle est de ± 10 p. 100, tandis qu'une décomposition a lieu. Une très petite quantité, chauffée à 120°—125° dans une étuve sur un verre de montre, se gonfle et se transforme en une masse brune ; la solution brune qu'on obtient en mettant la masse dans l'eau contient du nitrite. Cependant il est dangereux de chauffer à cette température une quantité un peu considérable de la substance. Car dans le but d'examiner si, à la température de ± 125°, elle perdait de l'eau ou de l'alcool méthylique, 0.8 gr. ont été mis dans un tube à essai pesé, qui fut placé dans un bain de glycérine, chauffé d'avance à cette température. Des gouttelettes d'alcool auraient pu se condenser aux parois froides du tube et être reconnues comme tel. Cependant après environ 20 min. de chauffage les cristaux ont fait explosion ; le tube fut réduit en poudre et le bain de glycérine brisé.

Si l'on fait bouillir les cristaux avec de l'alcool méthylique absolu, ils se dissolvent ; une partie en est transformée en dinitroanisol et en nitrite, tandis qu'une autre partie cristallise au refroidissement.

L'on peut considérer la substance rouge comme une combinaison moléculaire. Elle est pourtant assez stable ; bouillie avec du benzène, du chloroforme ou de l'éther acétique, elle n'abandonne pas le trinitrobenzène, quoique ce dernier corps se dissolve abondamment dans les dissolvants mentionnés, et que le trinitrobenzène soit mis en liberté momentanément par l'action des acides. Ce dernier corps se comporte par conséquent comme un acide. La propriété de détoner à l'échauffement est également curieuse, parce que le trinitrobenzène lui-même n'est pas du tout si explosif ; quant à se point, les cristaux se comportent comme les nitrophénolates.

On pourrait construire une espèce de formule pour cette combinaison, en liant les molécules de $KOCH_3$ et de H_2O [ou de KOH et CH_3OH] aux groupes nitro. Cependant il

nous semble qu'une telle formule n'explique rien. Au contraire il paraît plus vraisemblable qu'on ait affaire ici à une forme tautomère du trinitrobenzène, p. e. à un corps qui contient un ou deux groupes O H ou A z O H. Nous tâcherons d'élucider cette question.

Si l'on prend de la soude au lieu de la potasse, tout en opérant dans les mêmes conditions, aucune formation de substance cristalline ne se manifeste, quoique la solution se colore en rouge foncé. Ceci n'est pas non plus le cas après l'addition d'éther. La substitution directe et la formation de cristaux de dinitroanisol sont les seuls phénomènes perceptibles.

Or si l'on prend les solutions tellement diluées que les cristaux du produit d'addition ne se déposent pas, l'on peut constater que la potasse se comporte de la même façon que la soude. Les solutions de 0.5 gr. de trinitrobenzène dans 50 c. c. m. d'alcool méthylique avec 0.14 gr. N a O H et 0.195 gr. K O H ($1^1/_2$ mol.) ont été : 1°. abandonnées à elles-mêmes pendant six jours, 2°. bouillies pendant $^1/_2$ h. La quantité de nitrite formée dans les deux cas a été dosée sous forme de A z O, d'après la méthode de Schlösing.

1°.	potasse	49.0	c. c. m. d'Az O,	2°.	50.2	c. c. m. d'Az O,
	soude	50.3	„ „		53.6	„ „

En répétant l'expérience décrite au début, tout en prenant de l'alcool éthylique au lieu l'alcool méthylique, et en opérant dans les mêmes conditions, aucune formation de corps cristallin n'a lieu ; au contraire l'action réductrice de l'alcool éthylique est tellement grande qu'on n'obtient que des produits de réduction sous forme de corps bruns amorphes.

La baryte fait naître du dinitroanisol, et au début une petite quantité du dinitrophénolate de baryum.

Amsterdam, Juillet 1895.

Laboratoire de la Marine.

P.S. M. Schukoff a dit récemment (Ber. **28**, 1803), que dans ma note : „le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées" (ce Rec. **14**, 89) j'avais annoncé l'existence d'un dérivé métallique du trinitrobenzène avec un atome de sodium lié directement au noyau benzénique ; la probabilité de son existence avait été présumée par M. V. Meyer. Or tout chimiste qui prend connaissance de cette note peut se convaincre que le résultat de mes expériences, comme celui de celles décrites ci-dessus, n'est pas en faveur de cette hypothèse ; jusqu'ici il n'existe aucune indication de son existence).

(*Note pendant la correction, Sept.* 95).

Action des alcalis dilués sur les hydrates de carbone I.

(*Expériences provisoires*).

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'action des alcalis ou des oxydes alcalino-terreux sur les hydrates de carbone a été l'objet de recherches nombreuses. Le fait, que les lessives caustique colorent en jaune et en brun un grand nombre de sucres, est connu de tout chimiste ; l'on sait également que quelques sucres, p. e. la saccharose, la lactose, la glucose, la fructose, se transforment en acides, notamment en acide lactique, sous l'influence des alcalis concentrés [1]).

Les faits les plus intéressants pourtant sont les réactions dans lesquelles, par l'influence des alcalis moins forts, la formation des acides saccharinques et de leurs anhydrides, les saccharines, a lieu ; ce sont sans doute les substances intermédiaires lors de la transformation en acide lactique. Ces transformations ont été étudiées en premier lieu par Péligot, puis par M. Scheibler et par M. Kiliani ; d'après la formule donnée à l'acide glucosaccharinique

$$(CH_2OH - (CHOH)^2 - COH(CH_3) - COOH,$$

isomère à la glucose elle-même), il faut que ces transfor-

---

[1]) M.M. Nencki et Sieber ont transformé 20 gr. de glucose, dissous dans 200 c. c. m. d'eau, additionnés de 40 gr. de potasse et chauffés pendant 24 h. à 35°—40°, moitié en acide lactique, moitié en un autre acide inconnu. J. Pr. Ch. 2, **24**, 498. Voir Kiliani Ber. **15**, 700.

mations soient accompagnées d'une transposition intramoléculaire assez compliquée [1]).

Il faut admettre que l'emploi d'un alcali trop fort et l'apparition de la couleur brun-foncé aient empêché l'observation d'un phénomène qui est digne d'une étude plus détaillée. Il s'agit du fait que la présence seule de très petites quantités d'alcalis change notablement le pouvoir rotatoire de quantités considérables d'hydrates de carbone. Il n'y a pas question du phénomène de la multirotation, ni du phénomène curieux découvert pour le sucre de lait par M. Urech [2]), et plus tard pour un grand nombre d'autres hydrates de carbone multirotatoires par M. M. Schulze et Tollens [3]), à savoir qu'une très petite quantité d'ammoniaque engendre presque momentanément la rotation normale constante. Car les alcalis dilués eux aussi exercent la même influence presque momentanée sur le pouvoir rotatoire, du moins dans le cas du sucre de lait et de la d-glucose [4]). Mais l'influence sur le pouvoir rotatoire dont

---

[1]) L'on peut admettre que la moitié de la molécule de la glucose, $-CHOH-CHOH-COH$ se transforme par addition et perte d'eau en $-CHOH-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-C}\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}$, puis par transposition intramoléculaire en $-CHOH-CH_2-COOH$, transformation dont on connait un grand nombre d'analogies. Ensuite il faut qu'une transposition intramoléculaire plus compliquée transforme le groupe

$$-CHOH-CH_2-COOH \text{ en } -C(CH^3)OH-COOH.$$

[2]) Ber. **15**, 2132.

[3]) Ann. Chem. **271**, 49.

[4]) Hesse. Ann. **176**, 101. 2.5 Gr. de glucose, dissous dans l'eau, puis avec 1 c. c. m. d'une potasse à $^1/_{10}$ n. portés à 25 c. c. m. et polarisés aussi vite que possible, marquaient déjà $[\alpha]_D = 61°.3$; pendant l'observation la rotation s'abaissait, de sorte qu'elle avait atteint la rotation normale $[\alpha]_D = 53°.0$ en cinq minutes. La teneur en KOH était de 0.022 pour 100.

Pour le sucre de lait la rotation constante de + 53° a été également atteinte immédiatement après la dissolution etc.

Quelques hydrates de carbone qui, à la température ordinaire, ne

je veux parler ne s'arrête pas à l'apparition de la rotation normale ; celle-ci est dépassée et, correspondant à la formation de substances nouvelles (qui dans le cas de la d-glucose ont été isolées sous forme de sirop), elle devient de nouveau constante, tandis que des quantités très minimes de l'alcali ont disparu. Il s'agit donc d'une action de contact ou des ions hydroxyles ; les alcalis agissent à double sens ; d'abord ils font disparaître avec une vitesse excessivement grande le phénomène de la multirotation non expliqué jusqu'ici ; ensuite ils transforment assez lentement avec une vitesse décroissante qui dépend de la concentration et de la température, par leur présence seule, quelques sucres en modifications ou en substances nouvelles.

Tandis que je vais étudier le phénomène nouveau en commun avec M. Alberda v. Ekenstein, et étendre les observations sur quelques autres sucres, je veux donner ici principalement les résultats provisoires obtenus avec la glucose ordinaire anhydre.

20 gr., dissous dans 500 c. c. m. d'eau avec 10 c. c. m. de potasse normale, furent chauffés jusqu'à 63°. De temps en temps une partie de la solution, dont la température fut maintenue à peu près constante à 63°—66° pendant quelques heures, fut enlevée du ballon, refroidie immédiatement et polarisée. La température de 63° avait été atteinte 10 min. après le commencement de l'échauffement ; dès ce moment les polarisations commençaient dans le tube de 300 m. m. :

10	min.	après	le	début	de	l'échauffement	α =	+ 5°30	$[\alpha]_D$ = ± 46°
20	„	„	„	„	„	„	„	4°20′	
30	„	„	„	„	„	„	„	3°10′	
41	„	„	„	„	„	„	„	2°20′	
50	„	„	„	„	„	„	„	1°50′	
85	„	„	„	„	„	„	„	0°43′	
135	„	„	„	„	„	„	„	±0°10′	

---

se dissolvent que lentement, le font beaucoup plus vite quand une quantité très petite d'alcali à été ajoutée à l'eau. Ce phénomène est manifeste surtout dans le cas du sucre de lait.

La solution s'est un peu colorée en jaune ; cette coloration quoique peu notable, rendait inexacte la dernière observation. En traçant une courbe au moyen des nombres donnés l'on voit aisément que la variation de la rotation se ralentit de plus en plus, de sorte que le zéro correspond à peu près à une rotation constante. La solution est encore alcaline ; pour la neutraliser il faut ajouter 3 c. c. n. d'acide normal ; 7 c. c. m. = 0,392 gr. de potasse ont disparu par conséquent lors de la transformation de 20 gr. de glucose en une corps ou un mélange inactif. On a le droit de dire que la potasse elle-même n'a pas pris part telle quelle à cette transformation, car sur une mol. de glucose 0.06 mol. environ de la base ont disparu. De plus des acides organiques se sont formés, réaction bien cunnue du reste ; leur présence se trahit aussi par le fait que la coloration en jaune-brun disparaît en majeure partie en acidulant la solution par un excès d'acide sulfurique.

Si l'on fait bouillir ensuite une partie de la solution inactive pendant 5 à 6 h. avec 6 c. c. m. d'acide sulfurique normal, cette solution qui est acide reste inactive ; la transformation qu'engendre l'alcali dilué n'est donc pas rétablie par l'action d'un acide.

Dans le but d'examiner si, à la temperature d'ébullition, l'on réussirait peut-être à provoquer la transformation décrite avec une quantité minime d'alcali, j'ai pris la même solution de glucose, additionnée cependant de 1 c. c. m. de potasse normale. L'ébullition commençait après 15 min. ; 5 min. plus tard l'angle de rotation était devenu 4°38′, donc $[\alpha]_D = \pm 38°$; après une heure il s'était abaissé jusqu'à 3°48′, ou $[\alpha]_D = \pm 32°$. Dès ce moment la rotation restait constante, phénomène dû au fait, que la potasse avait disparu, et que la solution était légèrement acide. 1 c. c. m. de potasse normale suffisait pour rétablir la réaction alcaline ; après addition d'encore 1 c. c. m. la rotation s'abaissait après 3 h. d'ébullition jusqu'à 2°15′, $[\alpha]_D = \pm 18°.5$; une ébullition ultérieure ne la changeait plus sensiblement, la solution étant devenue légèrement acide. Deux tiers environ du pouvoir rotatoire de 20 gr. de glucose ont été changés par conséquent par 0.17 gr. de potasse, $[\alpha]_D$ étant tombé de 53° à 18.5°. La solution s'était colorée également

en jaune-brun, même un peu plus que celle qui, bien que contenant une quantité plus grande d'alcali, n'avait été chauffée que jusqu'à ± 65°.

Pour empêcher autant que possible, d'une part l'emploi de quantités trop grandes de liquide, d'autre part la coloration en jaune-brunâtre, j'ai opéré à la température ordinaire[1]) avec une solution alcaline plus concentrée. Voici le résultat d'une première expérience.

5 gr. de glucose anhydre, dissous dans un peu d'eau, portés avec 25 c. c. m. de potasse normale (= 1.4 gr. K O H) à un volume de 50 c. c. m., ont été examinés dans le tube de 200 m. m. La polarisation donnait :

± 15 min.	après le commencement				α = + 8° 27′	donc $[\alpha]_D$ =	± 42°	
1 h. 15	"	"	"	"	8° 13′			
20 h.		"	"	"	5° 48′	"	± 29°	Couleur de
24.5 h.		"	"	"	4° 54′			vin du Rhin
48 h.		"	"	"	1° 48′	"	± 9°	
72 h.[2]		"	"	"	0° 18′	"	± 1°.5	
97 h.		"	"	"	—0° 26′			
117 h.		"	"	"	—0° 40′	"	— 3°.5	

Deux jours plus tard la rotation était restée constante ; la solution était devenue par conséquent légèrement lévogyre, elle avait pris une couleur un peu plus foncée.

En traçant une courbe au moyen des nombres donnés, l'on voit aisément que la variation de la rotation se ralentit de plus en plus, de sorte que le zéro correspond à peu près à une rotation constante. Pourtant il faut mettre en ligne de compte, que la formation de petites quantités d'acides organiques commence à exercer une influence après un laps de temps un peu considérable.

Une seconde expérience a été faite sur une plus grande échelle et avec une potasse un peu plus concentrée. A une solution de 100 gr. de glucose on a ajouté une solution de 30

---

[1]) Les expériences ont été faites en hiver ; la température s'abaissait par conséquent considérablement pendant la nuit.

[2]) 2 c. c. m. titraient 9.5 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n. ; la quantité d'alcali qui a disparu est par conséquent très petite (environ 5 p. 100 = 0.070 gr.)

gr. de potasse (1ª de la fabrique de Merck); le volume total était à peu près 700 c. c. m.; 2 c. c. m. de la solution équivalaient à 12.75 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n. Après 5 jours la rotation était devenue légèrement lévogyre, et 2 c. c. m. = 11.90 c. c. m. d'acide à $^1/_{10}$ n. Par conséquent ± 2.00 gr. de la potasse (= 6.3 p. 100) avaient disparu lors de la transformation de 100 gr. de glucose dans une substance à peu près inactive. La solution s'était, légèrement colorée en brun.

Les solutions obtenues de la façon indiquée et plusieurs autres encore ont été neutralisées par de l'acide sulfurique, puis concentrées par ébullition dans le vide et reprises par de l'alcool méthylique. La solution filtrée du sulfate de potasse a été distillée de nouveau; le résidu dissous dans l'eau fut bouilli avec du noir de sang pendant quelques heures, et la solution très peu colorée fut distillée de nouveau dans le vide. Pendant toutes ces opérations la substance est restée à peu près inactive, elle est devenue légèrement dextrogyre.

Le sirop qu'on obtient ainsi abandonné à lui-même dans un exsiccateur, commençait à déposer de petits cristaux après 4 à 5 semaines. En le remuant la cristallisation avançait plus vite, de sorte qu'après quelques jours il s'était transformé en une masse cristalline, imbibée de sirop; mélangée avec un peu d'alcool méthylique on pouvait obtenir par filtration une masse qui, lavée par de l'alcool méthylique, fut recristallisée dans ce liquide un peu dilué. Après quelques jours on obtenait ainsi une croûte cristalline incolore de glucose ordinaire.

Traité avec de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, le sirop presque inactif a réagi violemment avec formation du peut-acétate de glucose cristallisé, fondant à 130°.

Il résulte de ces observations que le sirop inactif contient encore de la glucose non transformée ou, ce qui est plus probable, une modification de ce sucre, qui en cristallisant donne de la glucose ordinaire [1]).

[1]) Ce mémoire a été rédigé avant la publication des recherches intéressantes de M. Tanret sur les deux modifications nouvelles de la glucose (C. R. **120**, 1060).

Je veux remarquer encore que l'acétate de soude engendre également la transformation de la glucose dont il est question ici, tandis que le chlorure de zinc est sans action.

Il va sans dire que j'ai fait aussi quelques expériences avec d'autres bases, notamment avec de l'ammoniaque et de la baryte. Ces corps exercent la même influence que les alcalis, l'action avance pourtant moins vite à la température ordinaire. M. Alberda van Ekenstein a transformé déjà 100 gr. de glucose en sirop inactif au moyen de 1.5 gr. de chaux, et en opérant à la température de 60° à 65°. Il est clair que les opérations ultérieures pour isoler le sirop se simplifieront beaucoup; du reste nous allons chercher encore la meilleure méthode pour préparer un produit aussi pur que possible.

Le phénomène dont je viens de parler joue évidemment un rôle, p. e. lors de la transformation de la glucose en acide glucosaccharinique ou en saccharine. Quoique le sirop inactif soit un mélange, il est clair qu'il est un produit intermédiaire dans cette transformation. Il en est ainsi quant à la réaction avec la liqueur de Féhling. Enfin il est hors de doute que dans l'industrie de la saccharose et dans la physiologie végétale l'action de quantités minimes de bases sur les hexoses doit jouer un rôle quelconque.

J'ai fait encore quelques observations provisoires avec d'autres sucres. Tous subissent une altération dans leur pouvoir rotatoire par l'influence de petites quantités d'alcalis. Il est curieux que cette variation pour tous ceux qui ont été examinés jusqu'ici[1]) se meut vers le zéro, donc vers l'inactivité. Pour la xylose le zéro a été atteint après 3 à 4 jours à la température ordinaire.

Voici les nombres pour la galactose avec une solution de la même concentration que celle de la glucose et à la température du laboratoire (janvier 1895).

5 gr. de ce sucre avec 1.5 gr. de potasse (1ª Merck), portés à 50 c. c. m., ont été polarisés dans le tube de 200 m. m. :

---

[1]) Galactose, fructose, maltose, lactose, xylose et arabinose.

± 5 m. après le commencement de la préparation				α = + 13° 40′	$[\alpha]_D$ = + 68°.4′ [1])		
20 h. 30 m.	„	„	„	„	12° 28′		
j. 22 h.	„	„	„	„	9° 50′		
j. 20 h.	„	„	„	„	8° 12′		
j.	„	„	„	„	6° 42′	„	33°.5
j.	„	„	„	„	5° 42′	„	28°.5

La solution n'est que peu colorée.

Une seconde expérience a servi à déterminer la perte en potasse ; 2 c. c. m. d'une solution de la même concentration que celle de l'expérience décrite titraient quelques minutes après la préparation 8.20 c. c. m. d'un acide à $^1/_{10}$ n. Huit jours plus tard, $[\alpha]_D$ étant devenu + 30°, 2 c. c. m. titraient 6.65 c. c. m. ; donc ± 19 p. 100 de la potasse ou ± 0.22 gr. sur 5 gr. de galactose (0.144 mol. sur 1 mol. de galactose) ont été neutralisés par les acides organiques formés simultanément. La quantité de ces acides est par conséquent plus notable que dans le cas de la glucose.

La dernière expérience a été faite au mois de mai ; l'influence d'une température plus élevée est distinctement perceptible.

La courbe tracée au moyen des nombres donnés ci-dessus présente le même aspect que celle appartenant à la glucose ; le nombre 30° pour $[\alpha]_D$ correspond à peu près à une rotation devenue constante [2]).

---

[1]) La galactose est birotatoire. Immédiatement après la préparation d'une solution aqueuse de 10 p. 100 $[\alpha]_D$ = + 128° ; devenu constant $[\alpha]_D$ est + 81°. L'on voit par conséquent que l'influence de l'alcali est très grande; ± 5 min. après la préparation de la solution alcaline la rotation a dépassé déjà notablement la valeur de la rotation constante.

[2]) Il est curieux que les nombres de rotation à peu près constants, qu'on obtient pour la glucose et la galactose sous l'influence des alcalis, soient tout aussi loin au-dessous des nombres de la rotation constante des solutions aqueuses des deux sucres que ceux des solutions birototoires sont au-dessus. Pour la glucose on trouve ±0°, tandis que le pouvoir rotatoire spécifique constant est de 53°, et celui de la solution immédiatement après la préparation est de 106° ; pour la galactose ces chiffres sont respectivement + 28° (calculé 34°), + 81° et + 128°. Cependant comme les sirops qui se forment sont des mélanges, il s'agit probablement d'un hasard.

Dès le moment où j'ai observé l'influence si notable de petites quantités d'alcalis sur les sucres, l'idée m'est venue qu'il pourrait s'agir aussi d'une transposition intramoléculaire, où plutôt d'un changement de signe du groupe C H O H, lié au groupe aldéhyde, transposition qui serait analogue à celle que subissent plusieurs acides, dérivés des sucres, sous l'influence de quelques bases (quinoléine, pyridine) à température élevée. S'il en était ainsi, il faudrait que la d-glucose se transformât en d-mannose ; l'observation bien établie que la glucose lors de sa réduction par l'amalgame de sodium a donné de la mannite [1]), tandis que l'alcool de la d-glucose est la sorbite [2]), peut être citée en faveur de cette hypothèse.

La poursuite de nos recherches élucidera également cette question.

Amsterdam, Mai 1895.

Laboratoire de la Marine.

---

[1]) Bouchardat, Linnemann, Kruseman, etc.

[2]) Meunier, C. R. 111, 49. Vincent et Delachanal, C. R. 111, 51. E. Fischer, Ber. **23**, 3684.

P.S. Dans le livre classique de M. E. von Lippmann „Die Chemie der Zuckerarten", paru après que cette note avait été rédigée, le fait est mentionné (p. 155) qu'une solution de glucose sous l'influence de la chaux perd à peu près son activité. Le nom de l'observateur n'est pas donné.

Sur l'oxydation partielle de quelques amines secondaires et tertiaires [1]),

PAR M. R. N. DE HAAS.

I.

M. Carstanjen [2]) fut le premier qui, en 1863, soumit une amine à l'oxydation. En versant une solution aqueuse d'ethylamine sur des cristaux de caméléon il obtint l'aldéhyde acétique. L'équation suivante lui semblait acceptable :

$$C_2H_5 . AzH_2 + O = CH_3 . CHO + AzH_3.$$

La formation de l'ammoniaque cependant n'avait pas été constatée ; du moins elle n'avait pas été mentionnée.

M.M. Wanklyn et Chapman [3]) trouvèrent que le sulfate de l'éthylamine n'est pas attaqué à froid par le mélange chromique, et ne l'est que lentement au point d'ébullition. Les produits obtenus étaient l'azote, l'eau, l'acide et l'aldéhyde acétiques et fort peu d'ammoniaque.

M. M. Chapman et Thorp [4]) employèrent aussi le mélange en question pour l'oxydation de plusieurs amines de la série grasse primaires et secondaires, et constatèrent la formation d'acides aliphatiques. L'éthylamine p. e. donna l'acide acétique,

---

[1]) R. N. de Haas. „Onvolledige oxydatie van eenige secundaire en tertiaire aminen." Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences, Avril 1895.

[2]) J. f. prakt. Ch. **89**, 486.

[3]) Chem. Soc. J. 1866 (New Series) IV, 328.

[4]) Chem. Soc. J. ibidem 477. Voir aussi A. **142**, 162 (1867).

l'éthylamylamine les acides acétique et valérianique. Leurs résultats ont été exprimés ainsi :

$$C_2H_5 . AzH_2 + {}_2O = C_2H_4O_2 + AzH_3$$
$$C_3H_7 . AzH_2 + {}_2O = C_3H_6O_2 + AzH_3$$
$$C_5H_{11} . AzH_2 + {}_2O = C_5H_{10}O_2 + AzH_3$$
$$C_5H_{11} . C_2H_5 . AzH + {}_4O = C_5H_{10}O_2 + C_2H_4O_2 + AzH_3$$

Pas plus que M. Carstanjen ces savants n'expliquèrent comment est démontrée la présence de l'ammoniaque, formée selon ces équations.

Environ du même temps date un mémoire de M. Limpricht [1]), décrivant l'action du brome et de l'iode sur la tribenzylamine, action qui forme la dibenzylamine. De même la monobenzylamine prend naissance, quand on fait agir ces halogènes sur la dibenzylamine.

En 1864 Geuther [2]) avait trouvé que l'azotite de potasse et le chlorhydrate de triéthylamine donnent le même produit que cet azotite et le chlorhydrate de diéthylamine, réaction contredite à tort par Heintz. [3])

Un excès de la matière oxydante (caméléon) fut sans doute aussi employé par M.M. Wallach et Claisen [4]) qui obtinrent, outre l'acide carbonique, l'aldéhyde et l'acide aliphatique contenant le même nombre d'atomes de carbone que le groupe alkyle lié à l'azote. On n'a pas mentionné ce que devient l'azote. Les savants susdits opéraient de la manière suivante. La triéthylamine p. e. était ajoutée peu à peu à une solution de caméléon. Après la filtration du bioxyde de manganèse, le filtrat alcalin était évaporé à sec et le résidu dissous dans de l'acide chlorhydrique, ce qui donnait lieu à une effervescence d'acide carbonique. [5]) La solution ainsi obtenue était agitée avec de l'éther ; l'extrait éthérique laissa après évaporation

---

[1]) A. **144**, 304 (1867).

[2]) Arch. d. Pharm. (2) **123**, 200 (1864) ; **130**, 56 (1867).

[3]) A. **138**, 319 (1866).

[4]) B. **8**, 1237 (1875).

[5]) Peut-être provenant totalement ou partiellement de l'acide carbonique atmosphérique.

un acide qu'on reconnut comme l'acide acétique. M.M. Wallach et Claisen démontrent que cette oxydation peut servir à déterminer les groupes alkyle dans les amines mixtes. On n'a qu'à déterminer les acides gras formés par l'oxydation.

Selon Hofmann[1]) une solution alcaline de brome donne avec les amines primaires des combinaisons de la formule $RAzBr_2$. Les amines secondaires sont décomposées par l'hypobromite en donnant le bibromure d'alkylène et l'amine primaire.

Une décomposition analogue fut constatée par M. van Romburgh[2]) qui fit agir l'anhydride chromique (dissous dans de l'acide acétique) sur la dinitro-diméthylaniline; il obtint la dinitro-monométhylaniline. Il obtint de même la dinitro-monoéthylaniline de la dinitro-diéthylaniline et la dinitro-monopropylaniline de la dinitro-dipropylaniline.

Dans la plupart des expériences mentionnées on avait appliqué un excès de la matière oxydante. M. Holleman qui a donné un aperçu de la littérature[3]) concernant ce point posa ensuite la question; quels seraient les produits d'oxydation des amines, si elles étaient attaquées par une quantité insuffisante de la matière oxydante. On devait s'attendre à ce qu'une partie de l'amine restât intacte et que l'autre fût oxydée entièrement, ou bien que l'amine fût décomposée partiellement, de sorte p. e. qu'une amine secondaire se convertît en une amine primaire. La dernière supposition fut confirmée par l'expérience. Or, la réaction est complexe; car d'une amine secondaire il résulte non seulement une amine primaire, mais aussi de l'ammoniaque, tandis qu'une partie de l'amine secondaire reste intacte. Afin de constater ce point, la diméthyl- et la diéthylamine furent oxydées avec du permanganate et avec du ferricyanure de potassium. Dans l'un et l'autre cas on put démontrer la présence de la monoamine en faisant agir le plénylsulfochlorure sur le mélange des amines et de l'ammoniaque, selon le procédé indiqué par M. Hinsberg.[4])

---

[1]) B. **16**, 558 (1883).

[2]) Ce Recueil **8**, 248 (1889).

[3]) Maandblad voor Natuurwetenschappen, 1894, 45.

[4]) B. **23**, 2962. (1890).

Le but de mes recherches était de suivre le procédé de l'oxydation de quelques amines secondaires et tertiaires, quand on y ajoute une quantité insuffisante de diverses matières oxydantes. Cette quantité était telle, que chaque molécule de l'amine secondaire avait à sa disposition un atome d'oxygène, et chaque molécule de l'amine tertiaire un ou deux atomes d'oxygène. Dans le cours de mes recherches je ne rencontrais guère de formation d'ammoniaque. Il ne se dégagea point d'azote non plus ; sauf un seul cas la quantité de l'azote était restée la même qu'avant l'oxydation. Ainsi les oxydations peuvent être exprimées par les équations suivantes.

$$AzHR_2 + O = x\,AzH_2R + (1-x)\,AzHR_2 + \ldots$$
$$AzR_3 + O = x_1\,AzH_2R + y_1\,AzHR_2 + (1-x_1-y_1)\,AzR_3 + \ldots$$
$$AzR_3 + 2O = x_2\,AzH_2R + y_2\,AzHR_2 + (1-x_2-y_2)\,AzR_3 + \ldots$$

dont j'ai tâché de résoudre les inconnues x, y, z. Contrairement aux recherches mentionnées je m'occupais surtout des produits l'oxydation, qui contenaient de l'azote.

II.

Le but que je viens d'énoncer exigeait une méthode de doser dans un mélange l'amine primaire, secondaire et tertiaire. D'abord la méthode indirecte me semblait la plus pratique. Or, cette méthode ne peut servir que pour déterminer deux quantités inconnues. On peut démontrer qu'elle est impraticable pour plus de deux, $n > 2$, de la manière suivante.

En nommant les n quantités inconnues des matières (bases, acides, métaux, halogènes, etc.) x, y, z . . . , leurs poids atomiques ou moléculaires M_x, M_y, M_z. . . , et les poids des éléments ou des radicaux auxquels elles sont liées a, b, c . . n grammes par équivalent, tandis que m, m_1, m_2 . . . sont les atomicités des matières, on a les équations :

$$\frac{M_x + m\,a}{M_x}\,x + \frac{M_y + m_1\,a}{M_y}\,y + \frac{M_z + m_2\,a}{M_z}\,z + \ldots\ldots = p$$

$$\frac{M_x + m\,b}{M_x}\,x + \frac{M_y + m_1\,b}{M_y}\,y + \frac{M_z + m_2\,b}{M_z}\,z + \ldots\ldots = q$$

$$\frac{M_x + m\,c}{M_x}\,x + \frac{M_y + m_1\,c}{M_y}\,y + \frac{M_z + m_2\,c}{M_z}\,z + \ldots\ldots = r$$

. . . . . .

. . . . . .

$$\frac{M_x + m\,n}{M_x}\,x + \frac{M_y + m_1\,n}{M_y}\,y + \frac{M_z + m_2\,n}{M_z}\,z + \ldots\ldots = s$$

Les nombres p, q, r . . s ont été trouvés au moyen de la balance.

En soutrayant d'une de ces équations les autres, il est évident que ces *n* équations n'en présentent que deux qui puissent servir à résoudre tout au plus deux inconnues.

Après l'oxydation d'une amine secondaire je devais m'attendre à obtenir à priori trois substances : l'amine secondaire restée intacte, l'amine primaire produite et l'ammoniaque ; après celle d'une amine tertiaire quatre, savoir : l'amine tertiaire, restée intacte, l'amine secondaire et l'amine primaire produites et l'ammoniaque. Il fallait donc déterminer directement pour le premier cas une substance, pour le second cas deux substances.

Or, comme je l'ai dit, il n'y eut guère formation d'ammoniaque. Après l'oxydation des amines secondaires j'appliquai la méthode indirecte, en pesant les chlorhydrates des amines primaire et secondaire. La quantité de l'azote était connue, ou bien le nombre des m.g.-molécules d'amine, puisqu'il ne s'était pas dégagé d'azote.

Quant aux amines tertiaires cependant, il fallait que je sépare l'une des deux autres ou que je les détermine directement.

Les méthodes de Hofmann [1]), de Heintz [2]) et d'autres, ne

---

[1]) Chem. News II, 307 (1860). Jahresber. f. Ch. **1861,** 494 ; **1862,** 329. B. **3,** 109 et 776 (1870). Ann. chim. phys. (6) **13,** 541 (1888).

[2]) A. **138,** 319.

réussissant pas complètement, ne pouvaient être appliquées. Bien que celle de M. Hinsberg [1]) ne fût non plus tout-à-fait quantitative, j'en ai fait usage en fixant les amines primaire et secondaire par le phénylsulfochlorure, et en distillant l'amine tertiaire restée intacte. Après maintes expériences il me parut que cette fixation n'a lieu que dans une solution concentrée, contenant un excès de potasse caustique et de phénylsulfochlorure. Un mélange de

0.156 gr. du chlorhydrate de monométhylamine,
0.176 „ „ „ „ diméthylamine,
0.118 „ „ „ „ triméthylamine

fournit 18.64 m. gr. d'azote ; calculé 17.3 m. gr.

Un mélange des trois éthylamines, contenant 0.250 gr. du chlorhydrate de triéthylamine, donna par distillation 25 m. gr. d'azote ; calculé 25.4 m. gr.

Il faut avouer que le résultat n'était pas toujours aussi satisfaisant. 0.257 gr. du même sel, mêlés avec un peu de chlorhydrate de mono- et de diéthylamine, donnèrent 22.5 m.gr. au lieu de 26.2 m. gr. d'azote. Voici comment eut lieu l'expérience ; les sels des amines furent dilués avec un peu d'eau dans un matras ; on y ajouta quelques c.M³. de phénylsulfochlorure. Immédiatement après l'addition de la lessive caustique le matras fut joint au réfrigérant ascendant, muni à l'autre bout d'un petit tube en U, rempli partiellement d'acide chlorhydrique. Il était nécessaire qu'avant la distillation le phénylsulfochlorure en excès fût détruit par la potasse, sans quoi il aurait passé dans le récipient et le titrage eût été impossible. Le matras relié au réfrigérant fut chauffé pendant quelque temps ; alors le produit secondaire $C_6 H_5 S O_2 A z R_2$ surnageait comme masse huileuse, prouvant la présence de l'amine secondaire. Pour être sûr qu'il ne restait aucune trace de sulfochlorure, je fis bouillir la masse un instant.

Après refroidissement, l'acide chlorhydrique du tube étant versé dans le matras, on ajouta encore un peu d'eau et d'alcali (si c'était nécessaire). Alors l'amine tertiaire fut distillée

---

[1]) B. **23**, 2962.

et recueillie dans une quantité connue d'acide sulfurique ($\frac{1}{10}$ normal) qui fut ensuite titré avec une solution $^1/_{10}$ N. de soude caustique, en employant le tournesol comme indicateur.

On commettrait une faute, si un peu d'amine secondaire ou primaire s'échappait avant la fixation et serait absorbée dans le tube en U. Une expérience où le contenu du tube fut distillé séparément avec de l'alcali prouva, que cette faute ne peut être considérable. L'amine absorbée satura 1 cM.^{3} d'acide sulfurique $^1/_{10}$ N. Il était cependant plus convenable de mettre dans le tube une quantité connue de cet acide, de la verser aprés la réaction dans un verre et de la titrer. Après une expérience 0.8 c.M.^{3} de l'acide avaient été saturés; après une autre 0.2 c.M^3.

Je ne prétends pas que la méthode susdite soit exacte. Comme je l'ai dit, les résultats des analyses faites sur un mélange connu ne s'accordaient qu'approximativement avec les données. Cependant ils suffirent pour donner quelque idée de la proportion des amines après l'oxydation. C'est donc comme tels qu'il faut les considérer, et non comme des données numériques exactes.

III.

Les matières oxydantes employées étaient le permanganate et le ferricyanure de potassium. Je n'ai pu me servir de l'acide chromique, vu l'extrême lenteur de son action sur les amines grasses.

Du caméléon j'employais une solution $^1/_{25}$ N. (6.312 gr. par L.) en $^1/_{10}$ N. (15.78 gr. par L.). Toutes les deux oxydaient facilement les amines en solution aqueuse diluée.

Voici la méthode suivie. Une quantité connue de l'amine libre ou du chlorhydrate fut mise dans un ballon jaugé; puis fut ajouté le volume calculé de la solution de caméléon. Quelques amines causèrent aussitôt un brunissement; le liquide bientôt clarifié était tout à fait décoloré. Quant aux autres, le procédé

durait plus longtemps, mais était accéléré par l'addition d'une goutte de lessive potassique, surtout quand le matras était chauffé de 30°—40°. A la fin de l'oxydation, le matras étant rempli jusqu'à la marque, le liquide passait par un filtre sec.

Bien que les amines se trouvassent entièrement ou partiellement à l'état libre par la présence de l'alcali ajouté ou provenant du caméléon (en tant que celui-ci n'était pas lié à l'acide gras formé), je ne perdais par les bases volatiles en filtrant, en vertu de la grande dilution du liquide. Pour éviter toute perte on peut aciduler avec de l'acide acétique [1]).

La séparation du bioxyde de manganèse est recommandable afin d'éviter les secousses de la liqueur bouillante ; il fallait en outre un liquide clair pour faire les réactions.

Dans le liquide filtré on réagit sur l'ammoniaque selon deux méthodes. D'abord au moyen du réactif de Nessler, qui donne un précipité blanc avec les amines, mais orangé avec la moindre trace d'ammoniaque.

A l'aide de cette réaction je ne pouvais déceler que des traces d'ammoniaque dans les produits d'oxydation des amines nommées. La couleur orangée n'est pas due à l'aldéhyde ; car le liquide acidulé, aussi après l'ébullition, donna la réaction négative, comme le mélange obtenu des chlorhydrates.

L'autre réaction avait lieu avec de l'hypobromite (préparée selon M. Knop par dissolution de 100 grammes de $NaOH$ dans 250 c.M³. d'eau, et par addition de 25 c.M³. de brome à la solution refroidie), qui donne sur-le-champ une vive effervescence d'azote avec l'ammoniaque et les sels d'ammonium, tandis que les amines montrent un dégagement de gaz lent, et seulement après quelques temps, probablement puisque l'excès de l'hypobromite attaque et oxyde les amines sous formation d'une petite quantité d'ammoniaque.

Ces deux réactions furent contrôlées en ajoutant au liquide un peu du sel ammoniac $^1/_{100}$ N. La différence était bien évidente.

L'amine primaire produite pouvait être démontrée facile-

---

[1]) Les acides minéraux attaqueraient le bioxyde de manganèse et oxyderaient trop l'amine.

ment par la réaction isonitrile de Hofmann. De préférence à la solution aqueuse diluée, je prenais souvent un peu du mélange séché des chlorhydrates, que je dissolvais dans l'alcool. Toujours une amine primaire fut trouvée, provenant de l'amine secondaire aussi bien que de l'amine tertiaire, oxydée avec un ou deux atomes d'oxygène.

Par l'oxydation de l'azote libre ne fut pas dégagé (excepté la triméthylamine, oxydée par deux atomes d'oxygène), ce que prouva la distillation directe, le plus souvent de 25 c.M.^{3} du liquide obtenu, avec un peu de lessive caustique, ou quelquefois le dosage d'azote selon Kjeldahl.

Pour l'oxydation au moyen du ferricyanure de potassium je dissolvais dans l'eau 32.9 gr. (50 m. gr.-molécules) de $K_6 Fe_2 Cy_{12}$, exempts de ferrocyanure ; j'ajoutais au moins 100 c. M.^{3} de lessive potassique normale et je portais le volume à 500 c.M^3., de sorte que chaque c.M^3. contenait 65.8 m. gr. du sel et pouvait donner 1.6 m. gr. d'oxygène. Donc la quantité du potassium était suffisante. Le mélange étant conservé à froid et dans l'obscurité ne montrait après vingt jours aucune trace de ferrocyanure.

Si les amines étaient en forme de sels, une quantité équivalente d'alcali était ajoutée pour les mettre en liberté, et puis le nombre calculé de c.M.^{3} du mélange oxydant.

L'oxydation ne s'effectuait pas directement ; afin de l'accélérer je laissais la liqueur dans un flacon bien fermé durant un ou deux jours dans un endroit chaud (30°—40°). Le procès terminé tout le ferricyanure devait être transformé en ferrocyanure, ce que je constatais en faisant tomber une goutte dans un mélange de sulfate de fer, d'acide chlorhydrique ou sulfurique et de chlorure d'étain. Le ferrocyanure cause un précipité blanc, que la moindre trace de ferricyanure fait bleuir. [1])

L'oxydation étant accomplie, la solution fut acidulée et diluée à un certain volume. Le dosage de l'azote correspondait à la quantité de l'amine employée ; il n'y avait pas d'azote de dégagé. Souvent j'obtins un peu trop d'azote, probablement

---

[1]) Ce réactif est plus pratique est plus sensible que celui de M. Bamberger (B. **26**, 472), ainsi que je l'ai constaté par une expérience comparative.

provenant du groupe cyano.[1]) Cet azote en forme d'ammoniaque je l'ai négligé, aussi bien que la faible odeur isonitrile ou de carbylamine qui était perceptible parfois. L'absence de l'ammoniaque et la présence de l'amine primaire étaient constatées comme après l'oxydation avec le caméléon.

IV.

Le chlorhydrate de la d i m é t h y l a m i n e fut séché jusqu'à poids constant dans une étuve à eau à une température de 50°—60°. De 0.138 gr. le chlore fut dosé par le titrage selon Mohr.

Cette quantité donna 0.0603 gr. de chlore ; en centièmes 43.7.
Calculé : 0.0601 „ „ „ „ 43.6.

A. Pour l'oxydation avec le c a m é l é o n 0.815 gr. (1 c. gr.-mol.) furent mis dans un ballon jaugé de 200 c.M.³ J'ajoutai 166.7 c.M³. de $KMnO_4$ à $^1/_{25}$ N, c'est à dire une quantité pouvant donner 16 c. gr. d'oxygène. Par addition d'une goutte de lessive potassique l'oxydation s'acheva bientôt, après quoi le liquide incolore fut dilué jusqu'à 200 c.M³. et passé par un filtre sec.

L'azote fut dosé par la distillation avec de la lessive caustique. 25 c.M.³ ($\frac{1}{8}$ c. gr.-mol.) donnèrent 17.27 m. gr. d'azote ; on calcule 17.5 m. gr. en supposant que tout l'azote soit resté sous forme d'amine.

100 c.M³. du liquide filtré furent distillés avec de la lessive potassique et le distillat fut recueilli dans 5 c.M.³ d'acide chlorhydrique normal. La solution obtenue, ayant été évaporée, donna 0.361 gr. de chlorhydrates qui, d'après la réaction isonitrile, contenaient de l'amine primaire. L'ammoniaque ne put être démontrée qu'en bien petite quantité.

---

[1]) 25 cM³. de la matière oxydante décrite, distillés durant quelques heures avec 5 cM³. de lessive potassique concentrée (1 : 2) et de l'eau, donnèrent une quantité de AzH_3, correspondant à presque 1 m. gr. d'azote.

En posant x le nombre des m. gr.-molécules de l'amine primaire, nous obtenons (comme il y avait 5 m.gr.-molécules dans les 100 c.M³. du liquide filtré, et que 67.5 en 81.5 sont les poids moléculaires de $CH_3AzH_2.HCl$ et de $(CH_3)_2AzH.HCl$) l'équation suivante :

$$67.5\,x + 81.5\,(5 - x) = 361$$

d'où $$x = 3.32,$$

c'est à dire des 5 molécules de l'amine secondaire 3.32 sont devenues primaires, en centièmes 66.4, ou à peu près les deux tiers.

J'obtins pour le poids des chlorhydrates provenant d'une m.gr.-mol.

I. 72.2 II. 71.3 m. gr.

La différence est probablement due à une inégalité de la température et à d'autres circonstances. En outre un mélange des chlorhydrates est plus difficile à sécher que chaque sel séparément. Quant aux méthylamines, chauffées longtemps, elles perdaient un peu en poids.

Comme les poids moléculaires 67.5 et 81.5 sont assez près l'un de l'autre, la différence de quelques milligrammes influence déjà beaucoup sur la proportion des deux amines. La moyenne des poids des chlorhydrates est 71.8 m. gr. par m. gr.-mol., et donne l'équation

$$67.5\,x + 81.5\,(1 - x) = 71.8$$

d'ou $x = 0.6928$, correspondant à 69.3 p. 100.

Pour abréger je donne sous forme de tableau les résultats de l'oxydation de la diméthylamine avec le ferricyanure de potassium et de quelques autres amines secondaires, dont la pureté suffisante avait été constatée.

Les amines de méthyle et d'éthyle furent appliquées en forme de chlorhydrates, toutes les autres à l'état libre.

Le chlorhydrate de la diéthylamine fut séché comme celui de la diméthylamine. 0.3015 gr. contenaient

0.0983 gr. de chlore ; en centièmes 32.6 ;
calculé 0.0977 ,, ,, ,, ,, 32.4.

Les amines secondaires suivantes étaient à ma disposition à l'état libre. Leur pureté avait été vérifiée par le titrage.

P. e. 0.653 gr. (6.46 m. gr.-mol.) de dipropylamine furent dissous dans 70.0 c.M³. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ N. L'excès de l'acide fut saturé par 6.0 c.M³. de soude caustique $^1/_{10}$ N. Par conséquent 64.0 c.M³. étaient liés ; calculé : 64.6.

	Poids mol.	Employé pour le titrage.		c.M₃. liés.	calculés.
		en gr.	en m.gr.-mol.		
Dipropylamine	101	0.653	6.46	64.0	64.6
Disobutylamine	129	0.099	0.767	7.8	7.7
Diamylamine	157	0.500	3.18	31.9	31.8
Dibenzylamine	197	0.394	2.00	[19.9	20.0]

La dibenzylamine fut dosée selon la méthode Kjeldahl. L'ammoniaque formée satura 19.9 c.M³. de l'acide susdit.

Après chaque oxydation l'absence de l'ammoniaque et la présence de l'amine primaire furent constatées.

Dans la table suivante *A* se rapporte à l'oxydation au moyen de $KMnO_4$, *B* à celle au moyen de $K_6Fe_2Cy_{12}$.

Les poids sont exprimés en milligrammes, les volumes en c.M³.

Amines.		Quantité employée. en m.gr.	Quantité employée. en m.gr. mol.	Volume du mélange après l'oxydation.	Volume dont l'azote a été dosé.	Quantité d'azote trouvée.	Quantité d'azote calculée pag. 168)	Volume distillé pour obtenir les chlorhydrates,	représentant en m.gr.-mol.	Poids des chlorhydrates.	Poids des chlorhydrates par m.gr.-mol.		Des 100 molécules d'amine secondaire sont devenues primaires.	
Diméthylamine	A.	815	10.0	200	25	17.27	17.5	100	5.0	361	72.2	71.8	69.3	
	,,	1043	12.8						12.8	912	71.3			
	B.	815	10.0	200	25	17.6	17.5	66	3.3	253	76.7			34.5
Diéthylamine	A.	1095	10.0	200	25	17.5	17.5	100	5.0	454	90.8	91.7	63.6	
	,,	800	7.3						7.3	677	92.6			
	B.	1095	10.0	250	25	14.1	14.0	100	4.0	388	97.0			44.5
Dipropylamine	A.	1354	13 4	200	25	22.96	23.46		3.34	363	108.7	109.9	65.6	
	,,								,,	371	111.1			
	B.	891	8.82	200	25	15.5	15.4	100	4.41	496	112.4			59.6
Diisobutylamine	A.	1557	12.07	250	25	16.94	16.90	100	4.83	636	131.7	129.8	63.8	
	,,	1148	8.9						8.9	1139	128			
	B.	1161	9.0	250	25	12.7	12.6	100	3.6	533	148.0			31.1
Diamylamine	A.	1900	12.1	500	50	16.8	16.9							
	,,	772	4.92						4.92	692	140.7		75.4	
	B.	1077	6.86	500	50	9.8	9.6	250	3.43	575	167.6			37.0
Dibenzylamine	A.	1751	8.89	200	25	15.12	15.5							
	,,	1009	5.12	500									74.7	
	B.	1282	6.51	500										29.6

Quant à la dibenzylamine, cette matière ne pouvant être distillée sans décomposition, il fallait que j'opère autrement. Comme je m'en convainquis par une expérience qualitative, l'acétate de la dibenzylamine se dissout difficilement dans l'eau celui de la monobenzylamine est soluble. Après l'oxydation le mélange fut neutralisé par de l'acide acétique ; puis le bioxyde de manganèse et l'acétate de dibenzylamine furent séparés du liquide par filtration et lavés sur le filtre. Le filtrat et l'eau de lavage furent dilués jusqu'à 500 c.M.^{3}, dont 100 furent distillés et contenaient

I. 10.64 II. 10.78 m.gr. d'azote,

moyenne 10.71 m.gr. d'azote. La $^1/_5$ partie de 1.009 gr. de dibenzylamine contient 14.34 m. gr. d'azote ; alors la $\frac{1071}{1434}$ partie ou 74.7 p. 100 sont transformés en amine primaire.

L'oxydation B (avec le ferricyanure de potassium) se fit de la même manière. A cause de la présence de ferrocyanure je renonçais au dosage de l'azote selon la méthode Kjeldahl. Par analogie de l'oxydation B des amines grasses et de celle de la dibenzylamine par le caméléon nous pouvons supposer qu'il ne se dégageait pas d'azote.

Dans les résultats de l'oxydation A nous observons une régularité plus grande que dans ceux de B. Le nombre, indiquant combien de 100 molécules de l'amine secondaire sont devenues primaires dans les circonstances de mes expériences, est à peu près $^2/_3$, du moins quant aux quatre premières.

L'irrégularité dans les nombres résultant de B est due peut-être à une durée plus longue de l'oxydation de ces amines qui ne se mêlent point à la solution aqueuse, mais qui y surnagent. C'était aussi le cas, il est vrai, pendant l'oxydation A, mais en secouant durant le peu de temps nécessaire (quelques minutes), j'obtenais un contact suffisant. L'oxydation indiquée par B au contraire exigeait une ou deux journées. Bien que l'amine et la matière oxydante fussent secouées de temps à autre, un moment après l'amine surnageait. Par ce contact inégal les oxydations ne pouvaient avoir lieu de la même manière.

Rien que la couche la plus basse de l'amine surnageante fut oxydée; l'aldéhyde et l'acide provenant de l'alkyle se dissolvaient dans le liquide et pouvaient être oxydés plus loin, de sorte qu'il se perdait de l'oxygène. Or, on voit dans la table qu'après l'oxydation B il résulte un plus grand poids de chlorhydrates qu'après l'oxydation A. L'odeur de l'aldéhyde était aussi moins perceptible.

V.

Le chlorhydrate de la triméthylamine était séché comme celui de la diméthylamine. De 0.056 gr. le chlore fut dosé selon la méthode de Mohr.

Cette quantité contenait

0.0209 gr. de chlore; en centièmes 37.3

Calculé: 0.0208 „ „ „ ; „ „ 37.2.

0.141 gr. du chlorhydrate de la triéthylamine séchés contenaient 0.0365 gr. de chlore; en centièmes 25.88.

Calculé: 0.0364 „ „ „ ; „ „ 25.82.

De la tripropylamine (libre) 0.417 gr. furent dissous dans 50 c.M.^{3} d'acide sulfurique $^1/_{10}$ N., dont 28.6 furent saturés; calculé: 29.1.

Voici les résultats des oxydations que je considère comme étant plutôt qualitatifs que quantitatifs, à cause de la méthode imparfaite du dosage. C'est pourquoi je me suis borné à trois amines.

A 1 et A 2 représentent l'oxydation au moyen du caméléon, B 1 et B 2 celle au moyen du ferricyanure de potassium, de sorte que chaque molécule de l'amine avait à sa disposition un resp. deux atomes d'oxygène.

La plupart des analyses n'ayant pas réussi (pag. 164), je n'ai qu'à mentionner bien peu de résultats possibles.

Triméthylamine, A 1. Les 419 m. gr. étant mis dans un matras, on y ajouta 4 c.M.^{3} de phénylsulfochlorure et 10

AMINES.		Quantité employée en m.gr.	Quantité employée en m.gr. mol.	Volume du mélange après l'oxydation.	Volume dont l'azote a été dosé.	Quantité d'azote trouvée.	Quantité d'azote calculée pag. 168.	Volume distillé pour obtenir les chlorhydrates,	représentant en m.gr.-mol.	Poids des chlorhydrates obtenus.	Le même dour une m.gr.-mol.	
Triméthylamine	A 1	955	10.0	200	25	17.0	17.5	100	5.0	431	86.2	85.0
	,,	955	10.0	200				100	5.0	419	83.8	
	A 2	955	10.0	200	25	15.2 [1])	17.5	100	5.0	370	74.0	73.3
	,,	955	10.0	200				100	5.0	363	72 6	
	B 1	955	10.0	250	25	14.42	14.0	125	5.0	451	90.2	
	B 2	955	10.0	300	25	11.9	11.67	100	3.33	278	83.4	
Triéthylamine	A 1	1375	10.0	200	25	17.6	17.5	100	5.0	610	122.0	120.8
	,,	1375	10.0						10.0	1197	119.7	
	A 2	1375	10.0	200	25	17.8	17.5	100	5.0	570	114.0	110.6
	,,	1375	10.0						10.0	1058	105.8	
	,,	832	6.05						6.05	677	111.8	
	,,	740	5.38	250				200	4.3	478	111.0	
	B 1	1375	10.0	250	25	14.5	14.0	100	4.0	485	121.2	120.9
	,,	620	4.51	250				200	3.6	434	120.6	
	B 2	1375	10.0	300	25	12.7 [2])	11.67					
	,,	264	1.92						1.92	223	116.0	
Tripropylamine	A 1	2338	16.35	300	25	18.96	19.7	100	5.45	860	157.8	150.7
	,,	1675	11.71	250				200	9.37	1347	143.7	
	A 2	1440	10.07	250	25	14.0	14.1	100	4.03	526	130.5	
	B 1	841	5.88	500	50	8.7	8.2	300	3.53	528	152.4	
	B 2	1374	9.61	250	25	13.76	13.45	125	4.81	644	133.9	

[1]) Selon la méthode Kjeldahl. Les distillations directes avaient donné I 15.4. II 14.14, III 14.42 m. gr. d'azote.
[2]) I 12.6, II 12.8, III 12.6 m. gr. d'azote.

c.M.^{3} de lessive potassique concentrée (1 : 2). Après la solution de l'excès du sulfochlorure, l'amine tertiaire fut distillée et satura 23.5 c.M.^{3} d'acide sulfurique $^1/_{10}$ N. Les 2.35 m. gr. mol. $(CH_3)_3Az.HCl$ pesaient $2.35 \times 95.5 = 224.4$ m. gr. ; ainsi les sels de l'amine primaire et de l'amine secondaire ($5 - 2.35 = 2.65$ m. gr. mol.) pesaient $419 - 224.4 = 194.6$ m. gr.

67.5 et 81.5 étant les poids moléculaires de ces sels, nous obtenons l'équation :

$$67.5\,x + 81.5\,(2.86 - x) = 194.6.$$

d'où $x = 1.53$ et $2.65 - x = 1.12$.

Les 5 m. gr. molécules se composent donc de

1.53 m.gr.-mol. de l'amine primaire,
1.12 ,, ,, ,, secondaire,
2.35 ,, ,, ,, tertiaire.

Supposons globalement que 50 p. 100 de l'amine tertiaire soient restés intacts, que 30 p. 100 se soient transformés en amine primaire et 20 p. 100 en amine secondaire, nous aurons pour la triméthylamine :

$$0.3 \times 67.5 + 0.2 \times 81.5 + 0.5 \times 95.5 = 84.3.$$

Trouvé I 86.2 II 83.8.

En acceptant la même proportion pour la triéthylamine nous obtiendrons :

$$0.3 \times 81.5 + 0.2 \times 109.5 + 0.5 \times 137.5 = 115.1\,;$$

Trouvé 120.8 ;

et pour la tripropylamine :

$$0.3 \times 95.5 + 0.2 \times 137.5 + 0.5 \times 179.5 = 145.9.$$

Trouvé 150.7.

Comme toujours la présence de l'amine secondaire avait été constatée par la formation de la phénylsulfondiméthylamide $C_6H_5SO_2Az(CH_3)_2$, surnageant en gouttes huileuses ; la présence de l'amine primaire avait été démontrée en acidulant prudemment le résidu de la distillation de l'amine tertiaire avec de l'acide chlorhydrique dilué ; j'obtenais alors un précipité blanc de $C_6H_5SO_2AzHCH_3$. En outre le mélange des sels donnait la réaction isonitrile.

L'oxydation A 2 de la triéthylamine donna les résultats suivants, que je ne veux pas nommer vraisemblables :

16.7 p. 100 d'amines prim. 79.8 p. 100 sec. 3.5 p. 100 tert.

Il est possible que ces nombres soient confirmés par le fait, que le chlorhydrate de la triéthylamine s'oxyde facilement à froid, celui de la diéthylamine difficilement au contraire. Entre la dipropyl- et la tripropylamine (employées à l'état libre) cette différence n'existe pas. Aussi une autre proportion en fut-elle le résultat :

45 p. 100 d'amines prim., 25 p. 100 sec., 30 p. 100 tert.

Cela donnerait pour les trois chlorhydrates :

$$0.45 \times 95.5 + 0.25 \times 137.5 + 0.30 \times 179.5 = 131.2$$

Trouvé 130.5,

tandis que

$$0.167 \times 95.5 + 0.798 \times 137.5 + 0.035 \times 179.5 = 131.9,$$

partage également possible.

Quoi qu'il en soit, pour une nouvelle recherche des produits de l'oxydation des amines tertiaires il faudra une méthode plus exacte pour doser les mélanges de petites quantités des amines primaire, secondaire et tertiaire.

Groningue, Avril 1895.

Laboratoire de l' Université.

Recherches réfractométriques (suite),

PAR M. J. F. EYKMAN.

Dans quelques numéros précédents de ce Recueil[1]) j'ai communiqué les résultats d'un examen optique d'un assez grand nombre de substances, appartenant à diverses séries homologues, et qui a eu pour but d'établir jusqu'à quelle mesure les équivalents de réfraction et de dispersion peuvent être traités comme des constantes réelles.

Une autre question importante est celle de la constance des expressions

$$\frac{n-1}{d} = C \text{ (Gladstone et Dale) et } \frac{n^2-1}{n_2+2} \cdot \frac{1}{d} = C \text{ (Lorenz)}$$

pour des températures différentes.

D'après les recherches antérieures la première formule donne pour des températures élevées des valeurs trop minimes, la seconde au contraire et en plus forte raison des valeurs trop élevées.

En moyenne cette différence pour la formule $(n-1)\,MV$ s'élevait à environ cinq millièmes pour un intervalle d'environ 100 degrés, mais ne se montrait pas assez constante pour tous les corps afin de pouvoir servir de correction générale. Je crus

[1]) T. XII p. 157 et 268 ; T. XIII p. 13.

donc utile de reprendre l'examen de cette question d'une manière plus approfondie.

Comme substances les plus propres à cette investigation j'ai choisi plusieurs corps organiques, liquides à la température ambiante, qui peuvent subir sans la moindre décomposition un échauffement prolongé à environ 140°, et qui à cette température ne montrent qu'une faible tension de vapeur, afin que les déterminations exactes des densités à 140° n'offrissent aucune difficulté, et que la constance de la température du liquide dans le prisme pût être réalisée facilement. D'ailleurs il était désirable que parmi ces corps différentes fonctions chimiques fussent représentées, et que leurs indices de réfraction fussent aussi divergentes que possible.

Comme il s'agissait pour la question en vue surtout de l'exactitude des déterminations à différentes températures, et non pas des valeurs numériques des réfractions moléculaires, la pureté absolue des substances à examiner n'entrait que pour peu en ligne de compte, de sorte que quelques corps pouvaient être examinés à l'état plus ou moins impur, p. e. le cétène, l'iodure de cétyle et les naphtènes. Les deux échantillons de naphtène examinés furent obtenus par fractionnement réitéré à pression faible (env. 15 m.m.) de la paraffine liquide du commerce ; de deux litres de ce liquide il ne m'a pas été possible cependant de recueillir des fractions d'un naphtène pur ; les échantillons examinés résultaient des fractions bouillant à environ 200° et 215° à 15 m.m. de pression. Pour la plupart de ces substances, j'ai fait des déterminations à la température ordinaire et à environ 140° selon la methode décrite (voir ce Rec. T. XIII p. 13), avec cette petite modification seulement que, pour mieux assurer encore la constance de la température, le bain à chauffer du prisme était pourvu d'une enveloppe de velours, et que le col du bain pour chauffer le picnomètre était également couvert d'un morceau de velours pour éviter des refroidissements irréguliers, occasionnés par des courants d'air accidentels. De cette manière des températures constantes jusqu'à 140° furent faciles à réaliser, plus faciles même que la constance de la température ordinaire.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant (I).

SUBSTANCE.	Formule.	Poids moléculaire.	Temp. (t.)	Densité (d) (vac) Eau 4° = 1	Volume moléculaire V. M.	Indices de réfraction corr. sur vac.			Dispersion
						n_β	n_α	A.	β-α
Hexane.	$C_6 H_{14}$	86	14°	0.6652	129.30	1.38365	1.37725	1.36946	0.00640
,,	,,	,,	44°.95	0.6365	135.10	1.36635	1.36024	1.35280	0.00611
Acide propionique.	$C_3 H_6 O_2$	74	14°.85	0.9988	74.09	1.39455	1.38788	1.37976	0.00667
,, ,,	,,	,,	75°.6	0.9334	79.28	1.36759	1.36138	1.35382	0.00621
Methylhexylcétone.	$C_8 H_{16} O$	128	20°.8	0.8179	156.50	1.42141	1.41401	1.40500	0.00740
(I)	,,	,,	138°.4	0.7168	178.57	1.36662	1.36020	1.35239	0.00642
Méthylhexylcétone.	$C_8 H_{16} O$	128	23°.9	0.8157	156.92	1.41964	1.41238	1.40354	0.00726
(II)	,,	,,	137°.5	0.7177	178.35	1.36699	1.36059	1.35280	0.00640
Laurate d'éthyle.	$C_{14} H_{28} O_2$	228	12°.9	0.8675	262.83	1.44030	1.43269	1.42343	0.00761
,, ,,	,,	,,	134°.2	0.7728	295.03	1.38978	1.38313	1.37504	0.00665
Ethylène glycol.	$C_2 H_6 O_2$	62	19°.3	1.1134	55.68	1.43828	1.43098	1.42209	0.00730
,, ,,	,,	,,	138°.8	1.0230	60.61	1.40063	1.39406	1.38606	0.00657

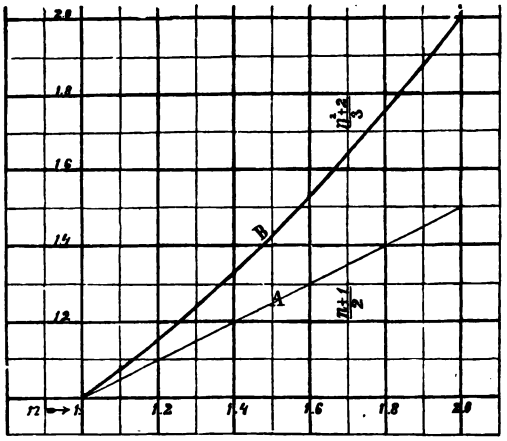
SUBSTANCE.	Formule.	Poids moléculaire.	Temp. (t)	Densité (d) (vac) Eau 4° = 1	Volume moléculaire V. M.	Indices de réfraction corr. sur vac.			Dispersion β-α
						n_β	n_α	A.	
Cétène.	$C_{16}H_{32}$	224	20°.2	0.7483	285.60	1.44825	1.43981	1.42946	0.00844
,,	,,	,,	140°.5	0.6996	320.18	1.39697	1.38946	1.38032	0.00751
Paraffine.	$C_{20}H_{42}$	322	38°.3	0.7762	363.31	1.44095	1.43313	1.42401	0.00764
,,	,,	,,	136°	0.7110	396.62	1.40142	1.39459	1.38628	0.00683
Paraffine.	$C_{32}H_{66}$	450	80°.4	0.7742	581.25	1.43782	1.43023	1.42099	0.00759
,,	,,	,,	140°	0.7374	610.25	1.41564	1.40847	1.39974	0.00717
Acide oléique.	$C_{18}H_{34}O_2$	282	17°.7	0.8950	315.10	1.46998	1.46083	1.44969	0.00915
,, ,,	,,	,,	134°.8	0.8150	346.01	1.42583	1.41758	1.40754	0.00825
Naphtène.	?	100 x	15°.5	0.8522	117.34	1.47372	1.46547	1.45543	0.00825
,,		,,	133°.6	0.7744	129.13	1.42774	1.42031	1.41127	0.00743
Naphtène.	?	100 y	13°.5	0.8553	116.89	1.47582	1.46750	1.45737	0.00832
,,		,,	133°.9	0.7760	128.87	1.42880	1.42140	1.41239	0.00740
Jodure de cétyle.	$C_{16}H_{33}I$	169.9	22°.2	1.1176	314.87	1.48888	1.47865	1.46620	0.01023
,, ,,	,,	,,	138°.1	1.0157	346.46	1.44181	1.43255	1.42128	0.00926
Carvol.	$C_{10}H_{14}O$	150	12°.4	0.9644	155.54	1.51280	1.49923	1.48271	0.01357
,,	,,	,,	130°.5	0.8692	172.57	1.45905	1.44712	1.43260	0.01193
Phénétol.	$C_8H_{10}O$	122	15°.7	0.9693	125.87	1.52206	1.50578	1.48596	0.01741
,,	,,	,,	77°.6	0.9110	133.98	1.48856	1.47349	1.45515	0.00150
Eugénate d'éthyle.	$C_{12}H_{16}O_2$	192	18°.3	1.0140	189.35	1.54028	1.52287	1.50168	0.01741
,, ,,	,,	,,	131°.6	0.9095	211.11	1.48154	1.46647	1.44813	0.01507

Dibromure de triméthylène.	$C_3 H_6 Br_2$ "	202 "	24°.6 81°	1.9712 1.8679	102.48 108.14	1.53045 1.50080	1.51814 1.48925	1.50316 1.47514	0.01231 0.01155
Eugénate de méthyle. " "	$C_{11} H_{14} O_2$ "	178 "	15°.3 81°.2	1.0386 0.9805	171.38 181.54	1.55004 1.51699	1.53191 1.50017	1.50984 1.47970	0.01813 0.01682
Chavicol. "	$C_9 H_{10} O$ "	134 "	12°.4 77°.6	1.0226 0.9701	131.23 138.13	1.56079 1.53101	1.54236 1.51374	1.51993 1.49272	0.01843 0.01727
Benzyltoluène. "	$C_{14} H_{14}$	182 "	14°.7 137°	0.9991 0.9066	182.16 200.75	1.58925 1.53172	1.56922 1.51372	1.54484 1.49174	0.02003 0.01372
Iseugénate de méthyle. I.	$C_{11} H_{14} O_2$ "	178 "	19°.1 140°.7	1.0519 0.9434	169.22 188.68	1.58751 1.52186	1.56171 1.49959	1.53031 1.47248	0.02580 0.02227
Iseugénate de méthyle. II.	$C_{11} H_{14} O_2$ "	178 "	20°.9 141°.4	1.0510 0.9434	169.36 188.68	1.58645 1.52125	1.56078 1.49909	1.52953 1.47212	0.02567 0.02216
Iseugénate de méthyle. III.	$C_{11} H_{14} O_2$ "	178 "	23°.1 135°.6	1.0501 0.9497	169.41 187.43	1.58537 1.52443	1.55966 1.50206	1.85237 1.47483	0.02571 0.02237
Isosafrol. "	$C_{10} H_{10} O_2$ "	162 "	17°.6 141°.1	1.1237 1.0115	144.17 160.16	1.53532 1.59888	1.57127 1.51101	1.53766 1.48142	0.02761 0.02431
Diphényléthylène. "	$C_{14} H_{12}$ "	280 "	22° 143°.4	1.0206 0.9241	176.46 194.89	1.62191 1.55983	1.59672 1.53712	1.56606 1.50948	0.02519 0.02271
Tétrahydroquinoléine. "	$C_9 H_{11} Az$ "	133 "	18°.1 141°.1	1.0596 0.9633	125.52 138.07	1.61456 1.55454	1.59042 1.53285	1.56104 1.50645	0.02414 0.02169
Benzophénone. "	$C_{13} H_{10} O$ "	182 "	18° 140°.1	1.1108 1.0133	163.85 179.61	1.62883 1.57028	1.60200 1.54616	1.56934 1.51680	0.02683 0.02412
Quinoléine. "	$C_9 H_7 Az$ "	129 "	16°.2 141°	1.0974 0.9289	117.55 129.23	1.64780 1.5848	1.61660 1.55702	1.57862 1.52311	0.03120 0.02786

Si nous comparons les deux formules :

$$(n - 1)\ V\,M = C \qquad \text{et} \qquad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\ V\,M = C,$$

en donnant à la première la forme $\frac{n^2 - 1}{n + 1}\ V\,M = C$, elles ne se distinguent que par les dénominateurs $n + 1$ et $n^2 + 2$, dont les valeurs relatives peuvent être représentées graphiquement par la figure suivante, où la droite A correspond aux valeurs $n + 1$, la courbe B à celles de $n^2 + 2$[1]), les indices de réfraction $n = 1$—2 formant les abscisses.



Or, puisque les deux formules nommées donnent des proportions analogues par rapport à la constance et la variabilité des valeurs optiques de l'homologie, nous sommes à même de conclure que toute autre fonction continue de n, donnant une courbe entre (et même au delà de) A et B, peut aussi bien être employée comme dénominateur et parce que la courbe A donne des valeurs trop petites à des températures élevées, la courbe B au contraire des valeurs trop grandes, il faut admettre la possibilité de construire une courbe entre A et B, correspondant pour le dénominateur à une fonction quelconque de n, telle que

---

[1]) Afin que la divergence des courbes se montre plus distinctement dans la figure, nous avons remplacé les valeurs de $n + 1$ et $n^2 + 2$ par $\frac{n + 1}{2}$ et $\frac{n^2 + 2}{3}$, celles-ci étant égales pour $n = 1$.

$\frac{n^2 - 1}{f(n)}$ varie par changement de température dans la même proportion que la densité.

Aussi les dispersions moléculaires calculées d'après la formule $n - 1$ diminuent en général, tandis que celles d'après $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ augmentent avec élévation de température ; en outre les valeurs de réfraction de l'homologie ont été trouvées quelques fois abaissées pour $n - 1$ de quelques millièmes, lorsque celles pour la formule en n^2 étaient plutôt agrandies. Une formule indépendante de la température aurait donc encore l'avantage d'éliminer plus ou moins ces divergences par rapport à la dispersion et à l'équivalent homologique.

Si nous indiquons la fonction entière de l'indice de réfraction, qui est inversement proportionnelle à la densité, par φ, nous avons pour différentes températures t et t'

$$\frac{\varphi^t}{\varphi^{t'}} = \frac{d^t}{d^{t'}}$$

donc

$$\log \varphi^t - \log \varphi^{t'} = \log d^t - \log d^{t'}$$

ou

$$\triangle \log \varphi = \triangle \log d.$$

En divisant $\triangle \log d$ pour un certain intervalle de température par le $\triangle n$ correspondant (les grandeurs de $\triangle \log d$ et de $\triangle n$ étant du même ordre), nous obtenons des quotients différentiels :

$$\frac{d \log d}{d n} = \frac{d \log \varphi}{d n},$$

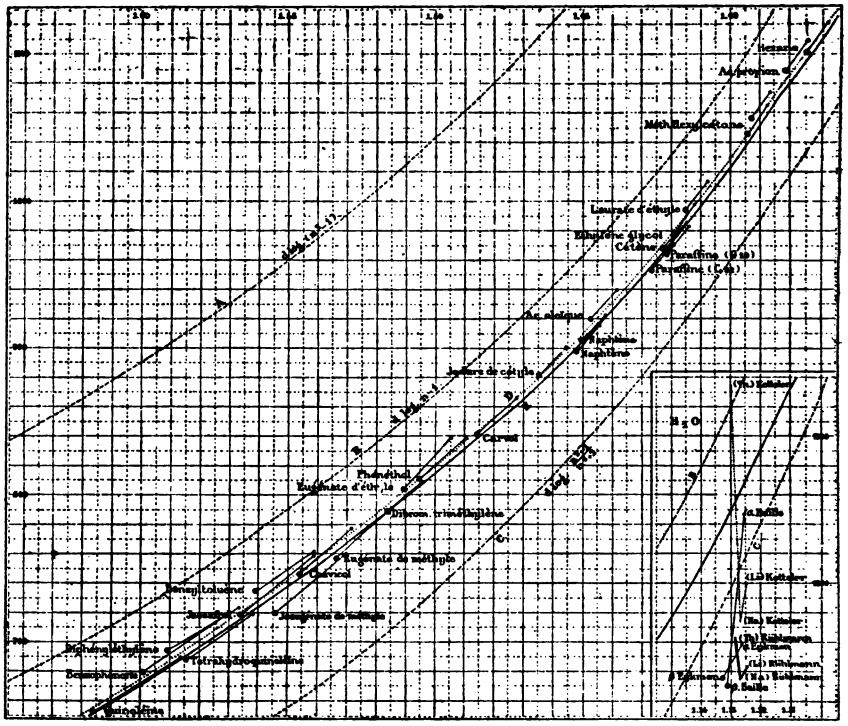
correspondant aux moyennes des deux indices de réfraction n_t et $n_{t'}$.

Les dates pour ce calcul se trouvent dans le tableau suivant (II).

SUBSTANCE.	Intervalle de température t' — t	Différence de densité pour 1° Δ d.	$n_\beta^t - n_\beta^{t'}$
Hexane	44°.95 — 14° = **30°.95**	0.0³925	0.01730
Acide propionique	75°.6 — 14°.85 = **60°.75**	0.0²1078	0.02696
Méthylhexylcétone I	138°.4 — 20°.8 = **117°.6**	0.0³864	0.05479
„ II	137°.5 — 23°.9 = **113.°6**	0.0³863	0.05265
Laurate d'éthyle	134°.2 — 12°.9 = **121°.3**	0.0³721	0.05052
Ethylèneglycol	138°.8 — 13°.3 = **119°.5**	0.0³758	0.03765
Cétène	140°.5 — 20°.2 = **120°.3**	0.0³704	0.05128
Paraffine (C_{20})	136° — 38°.3 = **97°.9**	0.0³667	0.03953
Paraffine (C_{32})	140° — 80°.4 = **59°.6**	0.0³618	0.02218
Acide oléique	134°.8 — 17°.7 = **117°.1**	0.0³683	0.04415
Naphtène	133°.6 — 15°.5 = **118°.1**	0.0³659	0.04598
Naphtène	133°.9 — 13°.5 = **120°.4**	0.0³658	0.04702
Jodure de cétyle	138°.1 — 22°.2 = **115°.9**	0.0³878	0.04707
Carvol	130°.5 — 12°.4 = **118°.1**	0.0³804	0.05367
Phénétol	77°.6 — 15°.7 = **61°.9**	0.0³943	0.03335
Eugénate d'éthyle	131°.6 — 18°.3 = **113°.3**	0.0³922	0.05874
Dibromure de triméthylène	81° — 24°.6 = **55°.4**	0.0²1830	0.02965
Eugénate de méthyle	81°.2 — 15°.3 = **65°.9**	0.0³884	0.03305
Chavicol	77°.6 — 12°.4 = **65°.2**	0.0³805	0.02978
Benzyltoluène	137° — 14°.7 = **122°.3**	0.0³756	0.05732
Iseugénate de méthyle I	140°.7 — 19°.1 = **121°.6**	0.0³891	0.06565
„ „ „ II	141°.4 — 20°.9 = **120°.5**	0.0³891	0.06520
„ „ „ III	135°.6 — 23°.1 = **112°.5**	0.0³890	0.06094
Isosafrol	141°.1 — 17°.6 = **123°.5**	0.0³909	0.06356
Diphényléthylène	143°.4 — 22° = **121°.4**	0.0³795	0.06208
Tétrahydroquinoléine	141°.2 — 18°.1 = **123°.1**	0.0³782	0.06002
Benzophénone	140°.8 — 18°.0 = **122°.1**	0.0³800	0.05855
Quinoléine	141° — 16°.2 = **124°.8**	0.0³795	0.06292

$n_\alpha^t - n_\alpha^{t'}$	Moyennes des indices à t et t'		$\log d^t - \log d^{t'} + 2$	$\frac{d.\log\varphi}{dn}.10^3$	
	α	β		β	α
0.01701	1.37500	1.36874	0.0190608	1102	1121
0.02650	1.38107	1.37463	0.0293911	1090	1109
0.05381	1.39401	1.38710	0.0573022	1046	1065
0.05179	1.39331	1.38648	0.0555876	1056	1073
0.04956	1.41504	1.40791	0.0502024	995	1013
0.03692	1.41945	1.41252	0.0367774	977	996
0.05035	1.42261	1.41463	0.0496324	968	986
0.03872	1.42118	1.41395	0.0381040	964	984
0.02176	1.42673	1.41935	0.0211448	954	972
0.04325	1.44790	1.43921	0.0406412	920	940
0.04516	1.45073	1.44289	0.0416883	906	923
0.04610	1.45231	1.44445	0.0422568	899	917
0.04610	1.46534	1.45560	0.0415209	882	901
0.05214	1.48586	1.47317	0.0451375	841	866
0.03209	1.50523	1.48903	0.0269151	810	840
0.05640	1.51079	1.49467	0.0472343	804	838
0.02889	1.51562	1.50369	0.0233771	789	809
0.03174	1.53351	1.51604	0.0250007	757	788
0.02862	1.54590	1.52805	0.0222518	747	777
0.05535	1.56044	1.54139	0.0421933	736	762
0.06212	1.55468	1.53065	0.0472786	720	761
0.06169	1.55385	1.52993	0.0469068	719	760
0.05760	1.55490	1.53086	0.0439001	720	761
0.06026	1.56701	1.54114	0.0456845	719	758
0.05960	1.59087	1.56692	0.0431386	695	724
0.05757	1.58455	1.56163	0.0413803	689	719
0.05584	1.59955	1.57408	0.0398979	681	714
0.05958	1.61634	1.58681	0.0411407	654	691

Les quotients différentiels logarithmiques (que nous indiquerons dans la suite simplement par „différentielles"), se trouvant dans les dernières colonnes, ont été ensuite introduites comme ordonnées dans la figure graphique adjointe, où les moyennes des indices de réfraction n_t et $n_{t'}$, tant pour H_β que pour H_α, figurent comme abscisses. A titre de comparaison aussi les courbes A, B et C ont été construites, qui représen-



tent les différentielles logarithmiques des fonctions n^2-1, et $\frac{n^2+1}{n^2-1}$. (Voir la planche).

Existe-il donc une fonction quelconque de n, qui réponde à l'équation $f(n) = d \times C$ (c variant pour les différents corps) ? Il faut alors que les différentielles calculées des dates expérimentales forment une courbe continue entre les limites des erreurs de l'expérience.

Comme le dénote clairement la figure graphique toutes les différentielles calculées (les cercles donnent les valeurs pour H_β, les points celles pour H_α) se trouvent entre les deux courbes B et C, et il est bien remarquable que pas une seule d'entre elles ne coïncide, même approximativement, avec l'une ou l'autre de ces deux courbes, quoique la figure indique, d'accord avec ce qui nous avons énoncé maintes fois, que la constance de l'expression (n — 1) V M dépasse celle de $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ V M, la courbe B étant à peu près parallèle à la direction des dates expérimentales.

En effet l'on peut tracer une courbe D (pointillée), qui réunit assez bien les valeurs trouvées et qui de toute son étendue n'en diffère pas plus que les erreurs expérimentales ne le permettent (env. $\frac{1}{1000}$). Toutefois nous ne croyons pas que cette courbe D puisse être considérée comme exprimant une relation précise entre le pouvoir réfringent et la densité, parce que les divergences, quoiqu'elles puissent trouver une explication satisfaisante en admettant une erreur moyenne d'environ un millième, ne nous semblent pas dans tous les cas provenir de cette origine. Notamment c'est par rapport à la dispersion, que nous sommes portés à faire cette restriction, la course des lignes qui unissent pour une même substance les valeurs de H_α et H_β dans plusieurs cas ne se montrant pas suffisamment parallèles à la courbe D (e. a. l'iseugénate de méthyle).

Il est vrai que ces divergences encore rentrent dans le domaine des fautes de l'expérience, cependant des déterminations répétées de l'iseugénate de méthyle, qui montre la plus grande déviation, donnaient toujours le même résultat ; ceci résulte des données figurant dans le tableau (II) pour trois échantillons de cet éther, préparés séparément. Les différentielles pour ces trois spécimens furent bien identiques, sav. 761, 760, 761 pour α, et 720, 719 et 720 pour β.

Or il est assez remarquable, que ce soient surtout les corps aromatiques avec deux oxygènes dans la position ortho (eugénate de méthyle et d'éthyle, iseugénate de méthyle, isosafrol) qui donnent les plus grandes déviations ; probablement l'oxygène, combiné à une double liaison, est pour quelque chose

dans cette anomalie, d'autant plus que des divergences analogues, quoique moins saillantes, se retrouvent chez d'autres corps aromatiques oxygénés comme le chavicol, le phénétol, le carvol etc., tandis que ce phénomène ne se montre pas pour les hydrocarbures aromatiques (benzyltoluène, diphényléthylène), ni pour les dérivés azotés (quinoléine, tétrahydroquinoléine).

En outre la conduite optique de l'eau nous fournit un autre motif pour la restriction susdite. Pour un intervalle de température assez grand nous disposons de plusieurs données sur les indices de réfraction de l'eau. Correction faite pour le vide M. Baille trouva :

t	α	β	d
3°.5	1.33287	1.33933	1.000
100°.00	1.31827	1.32312	0.9587

M. Rühlmann

	Li	Na	Th	d
0°	1.33193	1.33413	1.33607	0.9999
100°	1.31674	1.31880	1.32109	0.9587

M. Ketteler

	Li	Na	Th	d
20°.9	1.33140	1.33360	1.33550	0.9981
95°.2	1.31811	1.32000	1.32353	0.9621

De ces chiffres l'on déduit les différentielles logarithmiques suivantes :

α	= 1247	pour n	(moyenne)	1.32552	Baille.
β	= 1130	,,	,,	1.33120	
Li	= 1143	,,	,,	1.32483	Rühlmann.
Na	= 1135	,,	,,	1.32646	
Th	= 1163	,,	,,	1.32858	
Li	= 1200	,,	,,	1.32475	Ketteler.
Na	= 1174	,,	,,	1.32680	
Th	= 1334	,,	,,	1.32951	

Introduites dans une figure graphique analogue à la précédente (voir la planche) celle-ci n'évoque pas l'impression de grande coïncidence entre les diverses valeurs ; seulement il semble en ressortir, en mettant de côté la valeur de M. Ketteler pour la raie de Th, que l'eau donne des valeurs sensiblement abaissées.

Quelques déterminations que j'ai faites moi-même semblent confirmer cette conclusion.

Je trouvai [1])

	α	β
21°.7	1.33112	1.33703
80°.8	1.32112	1.32686
80°.9	1.32116	1.32685

ou après correction pour le vide, en moyennes :

	α	β	
21°.7	1.33149	1.33742	d = 0.9978
80°.85	1.32144	1.32716	d = 0.9714

d'où l'on tire les différentielles logarithmiques

$$\alpha = 1158 \text{ pour } n = 1.32646$$
$$\beta = 1135 \text{ ,, } n = 1.33229.$$

Mes propres déterminations indiquent aussi pour l'eau (voir la fig. graphique) des différentielles très petites, bien qu'elles ne fassent pas connaître la moindre irrégularité quant à la dispersion ($\beta - \alpha$).

Conformément à ce que nous avons énoncé pour le coefficient de dilatation (loc. cit.), l'eau montre donc ici encore un caractère tout spécial, comparé avec les composés organiques, et cela nous oblige à accepter aussi pour ces différentielles une influence de nature constitutive, et à conclure que ce n'est probable-

[1]) Le prisme avait un angle réfringent très grand (env. 66°), les plaques planparallèles ayant été fixées au moyen d'une pâte de minium et d'huile de lin. Celle-ci étant parfaitement durcie, le prisme fut lavé à différentes reprises avec de l'eau électrolytiquement très pure et bouillante, et enfin remplie avec cette eau, préalablement privée d'air par l'ébullition.

SUBSTANCE.	RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES.									Différence pour α en millièmes.		
	$(n-1)VM$			$(n^2-1)/(n^2+2)VM.$			$(n^2-1)/(n+0.4)VM.$					
	β	α	A	β	α	A	β	α	A	$n-1$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{n^2-1}{n+0.4}$
Hexane	49.61 49.49	48.78 48.67	47.77 47.66	30.21 30.28	29.76 29.83	29.21 29.28	66.29 66.31	65.24 65.26	63.97 63.98	— 2.3	+ 2.3	+ 0.3
Acide propionique	29.23 29.14	28.74 28.65	28.14 28.05	17.74 17.83	17.48 17.56	17.15 17.23	39.01 39.03	38.38 38.41	37.62 37.65	— 3.1	+ 4.6	+ 0.8
Méthylhexylcétone I	65.95 65.47	64.79 64.32	63.32 62.93	39.72 40.06	39.11 39.43	38.32 38.66	87.67 87.70	86.23 86.25	84.45 84.47	— 7.3	+ 8.0	+ 0.2
Méthylhexylcétone II	65.85 65.45	64.71 64.31	63.32 62.92	39.68 40.05	39.08 39.42	38.34 38.65	87.56 87.68	86.13 86.23	83.39 84.46	— 6.2	+ 8.5	+ 1.1
Laurate d'éthyle	115.72 115.00	113.72 113.04	111.37 110.64	69.31 69.90	68.27 68.84	67.02 67.54	153.45 153.54	150.97 151.07	147.91 148.05	— 6.0	+ 8.4	+ 0.6
Ethylèneglycol	24.41 24.28	24.00 23.88	23.50 23.40	14.63 14.71	14.41 14.50	14.15 14.24	32.37 32.37	31.86 31.87	31.24 31.26	— 5.0	+ 6.4	+ 0.3
Cétène	128.02 127.04	125.61 124.70	122.66 121.77	76.49 77.06	75.24 75.80	73.70 74.22	169.58 169.54	166.57 166.51	162.88 162.81	— 7.3	+ 7.5	— 0.4
Paraffine (C_{20})	160.20 159.21	157.43 156.50	154.05 153.21	95.94 96.45	94.48 92.00	92.71 93.22	212.41 212.25	208.95 208.82	204.72 204.67	—6.—	+ 5.4	— 0.6
Paraffine (C_{32})	254.48 253.64	250.07 249.27	244.70 243.94	152.53 153.03	150.22 150.70	147.40 147.85	337.56 337.46	332.05 331.97	325.32 325.27	— 3.2	+ 3.3	— 0.2
Acide oleique	148.09 147.34	145.21 144.49	141.70 141.01	87.91 88.62	86.44 87.12	84.63 85.26	195.61 195.76	192.03 192.18	187.66 187.82	— 5.0	+ 7.8	+ 0.8

Naphtène	55.59 55.24	54.62 54.28	53.44 53.11	32.96 33.21	32.47 32.70	31.86 32.08	73.39 73.37	72.19 72.17	70.72 70.70	— 6.3	+ 7.0	— 0.3
Naphtène	55.62 55.26	54.64 54.30	53.46 53.14	32.96 32.21	32.46 32.71	31.86 32.09	73.40 73.39	72.20 72.19	70.37 70.73	— 6.3	+ 7.6	— 0.1
Iodure de cétyle	153.93 153.07	150.71 149.86	146.79 145.96	90.86 91.63	89.27 89.96	87.24 87.91	202.84 202.93	198.85 198.93	193.99 194.04	— 5.7	+ 7.7	+ 0.4
Carvol	79.76 79.22	77.65 77.16	75.08 74.66	46.73 47.18	45.69 46.12	44.40 44.81	104.78 104.79	102.18 102.22	99.01 99.10	— 6.4	+ 9.5	+ 0.4
Phénétol	65.71 65.46	63.66 63.44	61.16 60.98	38.39 38.64	37.38 37.62	36.13 36.36	86.22 86.26	83.70 83.76	80.62 80.70	— 3.5	+ 6.4	+ 0.8
Eugénate d'éthyle	102.30 101.66	99.01 98.47	94.99 94.60	59.44 60.14	57.83 58.52	55.85 56.53	133.93 134.07	129.90 130.13	124.96 125.32	— 5.5	+11.9	+ 1.7
Dibromure de triméthylène	54.36 54.16	53.10 52.91	51.56 51.38	31.68 31.85	31.06 31.23	30.30 30.46	71.25 71.25	69.71 69.71	67.82 67.82	— 3.6	+ 5.6	± 0
Eugénate de méthyle	94.27 93.85	91.16 90.80	87.38 87.09	54.60 54.92	53.10 53.41	51.24 51.55	123.27 123.23	119.47 119.47	114.83 114.88	— 4.0	+ 6.0	± 0
Chavicol	73.59 73.35	71.17 70.96	68.23 68.06	42.48 42.74	41.32 41.57	39.89 40.12	96.11 96.14	93.16 93.21	89.56 89.63	+ 2.5	+ 6.1	+ 0.5
Benzyltoluène	107.34 106.76	103.69 103.13	99.25 98.72	61.41 62.19	59.70 60.41	57.58 58.21	139.72 139.91	135.29 135.46	129.87 130.03	— 5.5	+11.8	+ 1.2
Iseugénate de méthyle I	99.42 98.46	95.05 94.26	89.74 89.15	56.91 57.53	54.85 55.45	52.30 52.88	129.43 129.21	124.12 124.04	117.63 117.71	— 8.2	+ 7.3	— 0.7
Iseugénate de méthyle II	99.32 98.35	94.98 94.17	89.68 89.08	56.87 57.48	54.83 55.41	52.28 52.85	129.32 129.07	124.04 123.92	117.57 117.63	— 8.5	+10.5	— 1.0

SUBSTANCE.	RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES.									Différence pour α en millièmes.		
	$(n-1)$ VM.			$(n^2-1)/(n^2+2)$ VM.			$(n^2-1)/(n+0.4)$ VM.					
	β	α	A	β	α	A	β	α	A	$n-1$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{n^2-1}{n+0.4}$
Iseugénate de méthyle III	99.17 98.29	94.81 94.10	89.51 89.00	56.81 57.39	54.75 55.32	52.20 52.75	129.14 128.94	123.84 123.97	117.36 117.48	— 7.5	+ 8.0	— 0.4
Isosafrol	86.34 85.74	82.36 81.84	77.51 77.10	49.25 49.89	47.39 47.98	45.07 45.61	112.25 112.32	107.43 107.54	101.51 101.69	— 6.3	+12.7	+ 0.9
Diphényléthylène	109.75 109.11	105.30 104.68	99.89 99.29	62.14 63.00	60.10 60.88	57.57 58.65	142.31 142.51	136.94 137.10	130.37 130.49	— 6.0	+13.0	+ 1.1
Tétrahydroquinoléine	41.77 76.56	74.11 73.57	70.42 69.92	43.78 44.29	42.38 42.84	40.65 41.05	100.11 100.07	96.45 96.41	91.97 91.93	— 7.3	+10.9	— 0.4
Benzophénone	103.03 102.43	98.64 98.10	93.28 92.82	58.21 58.95	56.20 56.89	53.71 43.32	133.50 133.62	128.20 128.34	121.70 121.88	— 5.5	+12.1	+ 1.1
Quinoléine	76.15 75.59	72.48 71.98	68.02 67.60	42.76 53.30	41.11 41.60	39.04 39.67	98.46 98.43	94.05 94.05	88.64 88.69	— 7.0	+11.9	±0.

ment qu'à cause du caractère additif prononcé de l'atome de carbone, qui s'exprime tant dans la faculté de s'unir en forme de chaîne que dans l'additivité approximative de la plupart de ses constantes physiques, surtout du groupe CH_2, que nous avons pu tracer une courbe réunissant d'une manière satisfaisante les dates expérimentales pour les corps organiques examinés.

Bien que nos recherches aient donc un résultat assez négatif, celui de devoir renoncer à trouver une relation simple et précise entre la densité optique et gravimétrique, du point de vue pratique l'emploi d'une formule me semble cependant recommandable, correspondant le mieux possible résultats expérimentaux, surtout si elle peut-être exacte du moins pour la fonction la plus additive des composés organiques, c'est à dire pour le groupe CH_2.

Nous avons tracé une telle courbe (E) un peu à droite de la courbe pointillée, pour qu'elle renferme les valeurs trouvées pour les corps riches en CH_2, les napthènes et les paraffines (C_{20} et C_{32}).

Cette courbe répond à la formule

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} V M = C.$$

Afin qu'on puisse juger jusqu'à quel point cette formule préférable aux deux autres mentionnées, j'ai réuni dans l'aperçu suivant les réfractions moléculaires calculées d'après ces trois formules.

Dans les dernières colonnes de ce tableau se trouvent pour la raie α du spectre de l'hydrogène les déviations pour les intervalles de température indiqués, exprimées en millièmes des constantes moléculaires.

Elles nous montrent qu'en général pour env. 120° les déviations pour la formule $(n - 1)$ sont de $\frac{-6 \text{ à } -8}{1000}$, pour $\frac{n_2 - 1}{n^2 + 2}$ de $\frac{+7 \text{ à } +13}{1000}$, tandis que pour la formule $\frac{n^2 - 1}{n + 0.4}$ elles ne s'élèvent qu'à environ $\pm \frac{1}{1000}$.

Si enfin nous mettons en ligne de compte que pour la plupart des substances les déterminations n'ont été faites qu'une seule fois et que les deux évaluations de méthylhexylcétone

varient entre elles de $\frac{0.9}{1000}$, celles de méthyliseugénol de $\frac{0.6}{1000}$, qu'en outre les diverses substances examinées contiennent différents éléments chimiques, C, H, O, Az, Br et I, et que les densités varient entre les extrêmes assez éloignés de 0.64—1.97, il y a lieu d'accorder à cette formule une signification du moins pratique, justifiant son emploi à côté des deux formules usitées $(n - 1)$ V M et $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ V M, pour le calcul des réfractions moléculaires des corps organiques.

Dans une prochaine communication je traiterai des constantes pour les différents groupes, calculées d'après cette formule — un assez grand nombre d'homologues élevés ayant été gracieusement mis à ma disposition par M. le prof. Krafft, dont l'autorité est bien connue pour ce qui concerne ce domaine de chimie organique — pour revenir ensuite au point de départ, à la question des kénomères et des stéréomères.

Pour le moment je me contenterai de constater par rapport à la constance de l'équivalent homologique que, d'après les dates trouvées pour les trois paraffines, on obtient des valeurs absolument identiques. Pour la formule $\frac{n^2 - 1}{n + 0.4}$ les valeurs suivantes furent trouvées :

		α	β	A	Moyennes α	Moyennes β	Moyennes A
$C_6 H_{14}$	14°	66.29	65.24	63.97	66.30	62.25	63.975
	45°	66.31	65.26	63.98			
$C_{42} H_{20}$	38°.3	212.41	208.95	204.72	212.33	208.89	204.695
	136°	212.25	208.82	204.67			
$C_{32} H_{66}$	80°.4	337.56	332.05	325.32	337.51	332.01	325.295
	140°	337.46	331.97	325.27			

L'on en tire par soustraction pour les valeurs de CH_2 :

	β	α	A	$\beta - \alpha$
$C_{20} H_{42} - C_6 H_{14} = 14 \times \ldots CH_2 =$	10.431	10.260	10.051	0.171
$C_{32} H_{66} - C_6 H_{14} = 26 \times \ldots CH_2 =$	10.431	10.260	10.051	0.171

La concordance est tellement parfaite, qu'il convient d'avouer qu'elle dépasse de beaucoup mes propres espérances.

Amsterdam, Juillet 1895.

Action des alcalis sur les sucres, II.

Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose,

par *M.M.* C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.

Dans un mémoire précédent[1]) l'un de nous deux a appelé l'attention sur le changement notable du pouvoir rotatoire que subissent plusieurs hydrates de carbone, sous l'influence des alcalis même très dilués, changement qui indique l'existence d'une transformation quelconque. Il a été communiqué que nous poursuivrions ensemble cette recherche en commençant par la glucose ordinaire; le résultat que nous avons obtenu est très remarquable. Non seulement l'hypothèse émise dans le mémoire précédent, que la glucose pourrait être transformée en mannose par changement de signe du carbone 2, a été confirmée, mais nous avons prouvé également que la fructose prend naissance, et que les trois hydrates de carbone sous l'influence des alcalis ou des oxydes alcalino-terreux se transforment réciproquement les uns dans les autres.

D'abord il a été établi que le sirop à peu près inactif, qu'on obtient de la glucose sous l'influence de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque, se forme également avec de la chaux, de l'oxyde de magnésium, et du carbonate de sodium et de potassium; il s'agit donc d'une action de l'ion hydroxyle, car la nature spéciale de la base est sans influence; celle-ci se trahit cependant quand l'action est prolongée, la chaux

[1]) pag. 150.

faisant naître p. e. de l'acide saccharinique, ce que la potasse et la soude ne font pas[1]).

La vitesse avec laquelle l'inactivité est atteinte dépend de la température et de la concentration (voir table pag. 198). A 100° elle est très grande avec une quantité minime de base ; à la température ordinaire la transformation demande plusieurs jours et une lessive plus concentrée. La température la plus recommandable est ± 70° ; 100 gr. de glucose, dissous dans 400 c. c. m. d'eau avec 5 gr. de chaux, sont transformés alors en quelques heures. La chaux pouvait être éliminée facilement par un courant d'acide carbonique ; la solution filtrée fut évaporée au bain-marie.

La présence et la quantité de la mannose formée ont été établies de la façon suivante. Une quantité pesée d'un sirop, préparé de glucose, fut additionnée d'un peu d'alcool (± 40 p. 100 de son poids) et d'acétate de phénylhydrazine (± 20 p. 100). Une hydrazone se précipitait ; celle-ci, filtrée, lavée à l'alcool de 60 p. 100 et séchée, fut pesée. Les hydrazones provenant de plusieurs préparations ont été recristallisées dans l'eau bouillante, puis décomposées au moyen de la quantité calculée de benzaldéhyde [2]). Le sirop qu'on obtient par évaporation de la solution filtrée a été dissous dans 30 c. c. m. d'alcool méthylique, contenant 0.5 p. 100 d'acide chlorhydrique [3]) ; cette solution a été chauffée dans un flacon bouché pendant 3 h. à 100°. Le liquide, traité par une petite quantité d'oxyde d'argent, fut évaporé. Des cristaux bien formés d'*a*-méthylmannoside se déposaient. Le pouvoir rotatoire spécifique de + 78°.9 d'une solution de 8 p. 100 et le point de fusion de 185° prouvaient qu'il s'agissait bien réellement de cette substance.

La quantité de mannose formée s'élève tout au plus à 6—7 p. 100.

La preuve de la présence de fructose dans le sirop inactif, ou plutôt la preuve que le résidu exempt de mannose (abstraction faite des acides organiques) est en majeure partie du sucre

---

[1]) Kiliani, Ber. **1£**, 2960.

[2]) Herzfeld Ber. **28**, 442 et 443.

[3]) E. Fischer Ber. **28**, 1145.

inverti ordinaire, a été donnée de la façon suivante. Le sirop, provenant de 50 gr. de glucose (no. 29 de la table), fut extrait dans un appareil à extraction par un mélange de 3 p. d'alcool ordinaire et 7 p. d'éther acétique. De cette façon on obtint un extrait sirupeux (43 p. 100 du poids primitif) avec $[\alpha]_D = -$ 8°4′, qui contenait 1.2 p. 100 de mannose et 0.5 p. 100 de cendres. Ce sirop fut extrait de nouveau et successivement par de l'éther acétique pur [α_D était devenu — 13°], par de l'éther ordinaire. [α_D = — 23°], et enfin par de l'acétone [α_D = — 32°]. Le sirop donnait distinctement à la température ordinaire après ± 10 min. la réaction de Seliwanoff, c'est à dire la coloration rougeviolet avec de l'acide chlorhydrique de 35 p. 100 et une solution alcoolique de résorcine, réaction qui est considérée comme caractéristique pour la fructose. Le sirop fut traité ensuite à froid (— 2 à — 3°) avec de la chaux, pour séparer la fructose d'avec la glucose encore présente. Le fructosate de chaux fut essoré promptement, puis décomposé par de l'acide carbonique. Le résidu sirupeux de la liqueur filtrée d'environ 4 p. 100 marquait $[\alpha]_D$ = — 77°, calculé d'après le pouvoir réducteur. Dissous dans de l'alcool ordinaire il donne des cristaux microscopiques après un contact de plusieurs semaines avec un cristal de fructose. De plus la présence de ce dernier sucre a été prouvée aussi en comparant le changement de la rotation du sirop par élévation de la température avec celui d'une solution de fructose pure de la même concentration (voir pag. 202 et 203).

Une partie de la glucose (20 à 30 p. 100) est transformée simultanément en acides organiques (voir la table).

N°.	Quantité de la hexose.	Nature et quantité de l'alcali.	Temp.	Durée.	$[\alpha]_D$	Quant. de sucre encore présente d'après Fehl. ±	Quant. de mannose.	REMARQUES.
	I. glucose							
1	100 gr.	2.5 gr. Mg O	± 100°	1 h.	+ 4°	80 p. 100	2.8 p. 100	La concentration de toutes les
2	100 „	5 „ „	„	„	± 0	62.5 „	4.6 „	solutions était de 20 p. 100.
3	25 „	1 „ Ca O	± 70°	1 h	+ 3	79 „	4.3 „	réaction alcal.
4	25 „	1 „ „	„	5 h	— 1.5	74 „	4.2 „	„ neutr.
5	100 „	30 „ „	„	4 h.	— 0.6	33.5 „	rien	„ alc.
6	100 „	30 „ „	18 à 25°	1 j.	± 0	53 „	6.4 „	„ „
7	25 „	7.5 „ „	„	2 j.	— 1	46 „	3.8 „	„ „
8	25 „	7.5 „ „	„	3 j.	— 1.2	43.4 „	1.7 „	„ „
9	100 „	30 „ „	„	8 j.	— 1.6	18 „	rien	„ „ donne encore de l'osazone
10	100 „	30 „ „	„	13 j.	— 1.8	6.2 „	rien	„ „ ne donne plus „ „
11	4 „	2 „ „	70°	6 h.	— 2.5		5 „	
12	8 „	0.040 „ „	100°		+ 19	92.5 „	1.6 „	
13	8 „	0.08 „ „	„	¼ h.	+ 4			
14	8 „	„ „ „	„	½ h.	+ 3.6			
15	8 „	„ „ „	„	1 h.	+ 3.6			
16	4 „	2 „ „ „	„	¼ h.	— 1	10 „		
17	4 „	5 gr. H Na C O_3	± 20°	5 j.	+ 6	83 „		
18	4 „	5 „ H K C O_3	„	1 j.	+ 36			
19	4 „	5 „ H K C O_3	„	5 j.	+ 9			

La solubilité de la mannose-phénylhydrazone est très petite ; une expérience spéciale a prouvé que les nombres donnés sont tout au plus de 0,2% trop bas.

23	4 „	1 „ „	100°	¾ h.	± 0	62.5 „	
24	4 „	0.5 „ „	„	¼ h.			5.2 „
25	4 „	0.5 „ „	„	„			5.6 „
26	4 „	2 c. c. m. Na O Hn.	70°	3 h.	± 0	81 „	
27	4 „	2 „ „	„	4 h.	— 1	76 „	5.4 „
28	4 „	1 „ „	„	3 h.	+ 6	85 „	
29	50 „	25 „ „	„	5 h	± 0	76.5 „	4.8 „
30	10 „	0.1 gr. K O H	ord.	2 j.	+ 24		0.3 „
	II. fructose.						
31	4 gr.	0.2 gr. Ca O	70°	4 h.	—42°.5		4.1 p. 100
32	4 „	2 c. c. m. Na O Hn.	„	„	— 2	76.5 p. 100	6.6 „
33	4. „	4 „ „	„	„	+ 0.8	70 „	4.4 „
34	50 „	35 „ „	„	5 h.	— 2.4	75 „	5.8 „
35	4 „	1.4 gr. K O H	ord. 20° à 22°	6 j.	+ 0.5	78 „	7.6 „
36	4 „	„ „	„	14 j.	— 0.8	44 „	2.8 „
37	4 „	„ „	„	21 j.		33 „	1.7 „
38	50 „	20 „ „	ord.	3 sem	— 2.6	68 „	8.2 „
	III. mannose.						
39	4 gr.	2 c. c. m. Na O Hn	70°	4 h.	— 2°.8	82 p. 100	31.5 p. 100
40	4 „	4 „ „	„	5 h.	— 3	74 „	22.8 „
41	32 „	35 „ „	„	„	— 2.6	78 „	26 „
42	4 „	0.2 gr. Ca O	„	„	— 2	78 „	24 „
43	10 „	3 „ „	ord.	3 j.	± 0	50 „	14.6 „
44	10 „	3 „ „	„	6 j.	„	25 „	7.5 „

La transformation partielle de glucose en fructose et mannose ayant été bien établie ainsi, nous avons examiné la fructose. Il avait été prouvé déjà dans les expériences provisoires que le pouvoir rotatoire de ce sucre, sous l'influence des alcalis, atteint la même valeur constante que celui de la glucose, c'est à dire à peu près l'inactivité. 5gr. de fructose blanche, en beaux cristaux[1]), ont été dissous dans un ballon de 50 c. c. m. avec 1.5 gr. de potasse (Ia Merck); le flacon fut abandonné à lui-même pendant environ trois semaines[2]). Les polarisations répétées dans le tube de 30 c. m. ont donné le résultat suivant :

1 h.	après	la	préparation	α =	— 25° 50′	$[\alpha]_D$ =	— 86°
24 „	„	„	„	„ =	— 19° 18′	„ =	— 64°
3 j. 1 „	„	„	„	„ =	— 12° 44′	„ =	— 42°
6 „	„	„	„	„ =	— 7° 52′	„ =	— 26°
10 „		„	„	„ =	— 3° 48′	„ =	— 19° [3])
20 „		„	„	„ =	— 1° 48′	„ =	— 6° [3])
25 „		„	„	„ =	— 1° 30′	„ =	— 5° [3])

Le tableau contient encore quelques autres exemples.

Pour démontrer la présence de mannose et de glucose dans le sirop provenant de 50 gr. de fructose (n⁰. 38), celui-ci fut divisé en deux parties. La mannosehydrazone fut précipitée de la première portion et, en opérant de la façon indiquée ci-dessus, l'α-méthylmannoside fut isolé et reconnu comme tel par son pouvoir rotatoire (α_D = 78.9) et son point de fusion de 185°. L'autre moitié du sirop fut extrait de la même manière que le sirop provenant de la glucose, dans le but de séparer une partie de la fructose. Le résidu fut oxydé au moyen d'acide nitrique dilué; le sel acide de potasse de l'acide saccharique qui, contrairement au même sel de l'acide mannosaccharique, est très-peu soluble, fut reconnu comme tel.

Le sirop d'une autre expérience (n⁰. 34), préparé avec très

---

[1]) La fructose peut être obtenue aisément à l'état de pureté parfaite par recristallisation de la lévulose (diabétine) de Schering dans l'alcool de 90 à 85 p. 100.

[2]) Du 21 Déc. jusqu'au 15 Janvier; la température baissait considérablement pendant la nuit.

[3]) Les trois dernières observations ont été faites dans le tube de 10 c.m., le liquide s'étant coloré un peu en jaune-brun.

peu de soude caustique à 70°, fut soumis aux extractions successives mentionnées. Le sirop restant fut versé tel quel dans une solution méthylalcoolique d'acide chlorhydrique (de 32 p. 100), et la solution fut abandonnée à elle-même pendant 24 h. à la température ordinaire. Dans ces circonstances la fructose, comme on sait, se transforme totalement en une masse noire, insoluble dans l'eau ; la solution brune, neutralisée par du carbonate de plomb et du sulfate d'argent, donnait des cristaux qui, recristallisés dans l'eau, d'après le pouvoir rotatoire spécifique de + 156°.7 et le point de fusion de 165°, furent reconnus pour de l'α-méthylglucoside. De plus, le glucosebenzhydrazide a été également obtenu d'un sirop dans lequel la fructose avait été détruite au moyen d'acide chlorhydrique. Il a été préparé d'après les indications de M. H. Wolff[1]) et recristallisé. Son point de fusion était égal à celui d'un produit, obtenu en partant de la glucose pure, c'est à dire 186° à 187° [2]). Décomposé au moyen de benzaldéhyde nous avons préparé de la glucose cristallisée.

La façon dont en troisième lieu la transformation de mannose en glucose et fructose a été démontrée résulte de ce qui précède. La mannose, sous forme de sirop blanc avec $[\alpha]_D = + 14°$, était préparée de son hydrazone au moyen de benzaldéhyde [3]) ; sous l'influence des alcalis elle se transforme également en un mélange à peu près inactif. L'extrait obtenu au moyen d'un mélange d'alcool et d'éther acétique, avec $[\alpha]_D = - 9°$ (n°. 34), fut soumis directement au procédé de séparation au moyen de la chaux. Le sirop de fructose, obtenu du fructosate de chaux, essoré contenait encore de la glucose, car son pouvoir rotatoire spécifique, réduit à son pouvoir réducteur, était de — 68°. La solution, séparée du fructosate de chaux, contenait du glucosate ; elle fut transformée en α-méthylglucoside cristallisé, dont l'identité fut établie par le pouvoir rotatoire de 156.7 et le point de fusion de 165°. Le résidu de l'extraction contenait, outre de la mannose non transformée (32 p. 100), de la glucose. Il fut transformé au moyen d'acide nitrique en sel acide potassique de l'acide saccharique.

---

[1]) Ber. **28**, 160.

[2]) M. Wolff donne un point de fusion de 172° à 173°.

[3]) Herzfeld. Ber. **28**, 442 et 443.

Nous avons cherché à établir si, lors des transformations décrites des trois sucres, des quantités appréciables de galactose prendraient naissance. Ce sucre aurait pu se former si, dans la molécule de la d-glucose, l'atome du carbone 4 eût changé de signe. La présence de l'acide mucique dans les produits d'oxydation par de l'acide nitrique n'a cependant pu être constatée, quoiqu'il eût été démontré par une expérience spéciale, dans laquelle 1 p. 100 de galactose fut introduit dans un sirop contenant les trois autres sucres, que la présence de cette petite quantité se trahit par la formation de cet acide. Il en résulte que la galactose ne s'était pas formée.

Le tableau de pag. 198 et 199 contient le résultat d'un grand nombre d'expériences. La quantité de mannose formée a été déterminée dans la plupart des cas. L'on voit qu'en partant de la glucose et de la fructose la quantité de mannose est la même, 6 à 8 p. 100 dans les cas favorables.

Le rapport entre les quantités de glucose et de fructose dans les cas II et III est à peu près de 1 à 1. Dans le cas I la glucose est en excès. La majeure partie de ce mélange est par conséquent du sucre inverti ordinaire. Les quantités des trois sucres, présentes dans les trois cas, ont été évaluées dans les expériences suivantes ; la mannose de la façon indiquée, la glucose et la fructose d'après Dammüller, c'est à dire en polarisant avant et après la destruction de la fructose au moyen d'acide chlorhydrique[1]), tandis que le changement de la rotation dû à une élévation de la température de 25° à 60° a été comparé et trouvé à peu près identique à celui d'un mélange des trois sucres préparé artificiellement.

Voici les résultats : concentration des solut. d. sucres = 20 p. 100.

A. Bouilli pendant 5 min. avec 2.5 p. 100 de potasse.

	Glucose.			Fructose.			Mannose.		
Pouv. réd. ±	84 p. 100			84			84		
$[\alpha]_D$ à 25°	+ 5°.2			— 28°			— 7°25		
Quant d. sucr.	m.	fr.	gl.	m.	fr.	gl.	m.	fr.	gl.
en p. c. ±	5	28	49	6	50	26	48	24	12

[1]) Z. f. Z. Rüben Ind. **38**, 742.

B. Bouilli pendant 10 min. avec 5 p. 100 de potasse.

	Glucose.			Fructose.			Mannose.			sucre inverti.		
Pouv. réd. ±	75 p. 100			75			75			75		
$[\alpha]_D$ à 25°	0°			— 10°.2			— 3°.2			0°		
„ à 60°	+ 7°			— 1°			+ 3°.6					
Quant. d. sucres	m.	fr.	gl.	m.	fr.	gl.	m.	fr.	gl.	m.	fr.	gl.
en p. c. ±	6	25	44	7	36	33	25	27	25	6	28	44

Les conditions choisies pour les expériences n⁰. 5—10 du tableau sont celles qu'on réalise, quand on veut transformer la glucose en saccharine ou acide saccharinique. Tandis que la rotation de la solution alcaline reste à peu près constante, on peut constater qu'en ajoutant de l'acide en excès la rotation s'élève de + 8° à + 12° et à + 16° (nos. 8, 9 en 10). Le pouvoir réducteur s'abaisse en même temps, tandis que la mannose disparaît et qu'on peut constater la présence de l'acide saccharinique. Or comme cet acide ou plutôt la saccharine est dextrogyre, tandis que son sel est lévogyre, sa formation explique la rotation croissante des solutions acidulées.

L'on peut constater aussi que dans les cas I et II la quantité de mannose a atteint un maximum au moment, où le pouvoir réducteur indique que 30 à 40 p. 100 du sucre ont disparu tel quel.

Le phénomène de cette disparition sera étudié encore de plus près. Dans le mémoire précédent p. 150 il a déjà été indiqué qu'une partie de la base disparaît en se combinant à des acides organiques. Dans le cas de la chaux cet acide, comme on sait, est e. a. de l'acide saccharinique[1]) ; pour la soude et la potasse M. Kiliani a établi que cet acide ne prend pas naissance. Plusieurs autres acides sont mentionnés encore dans la littérature. Il paraît qu'il vaut la peine d'étudier ce point de plus près. Car, quoique la formation de l'acide glucosaccharinique, précédée et accompagnée, comme il a été prouvé maintenant, de la transformation en fructose et en mannose[2]), puisse

[1]) Pas plus de 10 p. 100.

[2]) Il est expliqué également que la fructose, sous l'influence de la chaux, est transformée aussi en saccharine (Peligot) ; nous avons constaté qu'on peut de même obtenir cette substance en partant de la mannose,

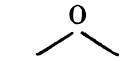
être expliquée par transposition intramoléculaire, sa formule étant la même que celle de la glucose[1]), il faut pourtant que la formation d'autres acides soit accompagnée de celle de produits de réduction, sur la nature desquels on peut faire plusieurs hypothèses.

Dans la transition réciproque dont nous venons de parler il s'agit d'un certain équilibre, du moins en ce qui concerne les substances formées. Les quantités relatives des trois corps ne sont cependant pas les mêmes, celle de la mannose étant plus petite dans les cas I et II que celle de la glucose dans les cas II et III. On peut expliquer ce fait en admettant que la fructose, qui d'après l'explication donnée ci-dessous est un produit intermédiaire, se transforme plus aisément en glucose (et en acides) qu'en mannose.

Le mécanisme de cette transformation nous paraît devoir être expliqué en admettant une transposition intramoléculaire, qui se passe sous l'influence des ions hydroxyle et qui est identique à celle qu'on rencontre chez un grand nombre d'autres substances. La glucose — C H O H — C O H (il s'agit seulement des deux carbones 1 et 2), en se combinant à une mol. d'eau et en la perdant ensuite, se transforme en $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagup\ \diagdown}}{CH-CH}.OH$, C 1 étant devenu asymétrique ; ce complexe (peut-être toutes les deux modifications de la glucose, découvertes récemment par M. Tanret) par transposition intramoléculaire se transforme en — C O — CH_2 O H, c'est à dire en fructose. Les deux carbones asymétriques disparaissent en même temps. La fructose, par transposition intramoléculaire inverse, donne le même complexe $-\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagdown\ \diagup}}{CH-CH}.OH$ qui cependant est stéréoisomère (en 2) avec celui que fit naître la glucose, et dont peuvent exister deux stéréoisomères par l'asymétrie de C 1. Ce complexe par addition et perte d'une mol. d'eau donne de

[1]) Voir note, pag. 151.

la mannose[1]). Ces transformations sont en même temps réversibles, l'apparition d'un équilibre proprement dit étant empêché cependant par une réaction ultérieure, qui s'explique si l'on admet que le complexe (hypothétique) intermédiaire



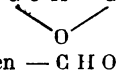
C H — C H O H donne outre de la fructose — C O — CH_2 O H, par une transposition analogue, un acide — C H_2 — C O O H, qui doit être un produit intermédiaire lors de la formation de l'acide saccharinique. La fructose joue le rôle de produit intermédiaire. Qu'il en est bien réellement ainsi est prouvé par le fait pas encore mentionné, que la rotation de la mannose (dont le pouvoir rotatoire spécifique n'est pas notable = + 14°), sous l'influence des alcalis dilués, passe par zéro et devient lévogyre, puis retombe à peu près à zero, au fur et à mesure que le quantité de glucose augmente (voir l'expérience pag. 202 et 203).

Ces transformations des trois sucres sont d'accord avec les formules stéréochimiques que M. E. Fischer a déduites pour les trois sucres; elles peuvent être citées en faveur de ces formules. Il nous paraît qu'il en est ainsi en ce qui concerne la formule, acceptée par M. Franchimont[2]) et par M. Marchlewski[3]) pour la glucose — c'est à dire le schéma

— C H — C H O H correspondant à deux stéréoisomères—dans le but d'expliquer l'existence des pentacétates de la glucose et de deux méthylglucosides, du moins si l'on admet que l'explication du phénomène des transformations réciproques, que nous venons de donner, soit probable. M. Fischer accepte que l'oxygène est lié aux deux atomes de carbone 1 et 4[4]). Or, en partant de l'existence d'une transposition intramoléculaire, il faudrait que la fructose et la mannose ne se formassent pas, mais que la galactose qui diffère de la glucose par le signe

---

[1]) On peut admettre également que la fructose par addition et perte d'eau donne d'abord — C O H — C H_2 qui, par transposition intramolé-



culaire, se transforme en — C H O H — C O H.

[2]) Ce Rec. **12**, 310.

[3]) J. ch. S. 1893, 1137. Ber. **28**, 1622.

[4]) e. a. Ber. **28**, 1145.

de l'atome 4 prît naissance. Or nous avons démontré que la galactose n'est pas présente dans le sirop transformé.

On peut représenter les transformations réciproques par le symbole :

gl. ⇄ fr. ⇄ m.

Il est évident que la transition réciproque des trois sucres joue un rôle quelconque dans les procédés chimiques qui se passent dans les tissus des plantes. Si l'on admet que la glucose ou bien un de ces dérivés polymères soit le premier produit de l'assimilation des cellules des feuilles, il est clair que la transformation en fructose et en mannose ne demande que la présence de corps basiques. La formation de la saccharose peut avoir lieu en partant de la glucose seule et au moment où sa synthése de ses deux composants, jusqu'ici essayée en vain, sera réalisée, il deviendra possible de transformer la cellulose et l'amylum en sucre de canne.

Il est probable que le nouveau phénomène joue également un rôle dans l'industrie des sucres. Il explique le fait que les sirops du sucre de canne inverti, qui restant après le traitement à la chaux, sont à peu près inactifs au lieu de lévogyres. L'on a admis jusqu'ici que la glucose serait en excès, M. Winter ayant prouvé que le corps réducteur du suc des cannes est de la glucose et non de la fructose [1]). Or il est possible que l'inactivité soit due aussi à la transformation partielle de fructose en glucose et mannose sous l'influence de la chaux. Ainsi en examinant des sirops exotiques il a été constaté qu'ils contiennent de la mannose en quantité très peu notable. [2])

---

[1]) Z. f. Z. Rüben Ind. **38**, 780.

[2]) Les réactions étudiées démontrent qu'il est nécessaire d'éviter toute alcalinité de solutions de sucres qui font l'objet d'une étude. L'observation déjà ancienne de la formation de mannite lors de la réduction de glucose par de l'amalgame de sodium est expliquée dès à présent ; elle a conduit comme on sait à la conclusion erronée que la mannite était l'alcool correspondant à la glucose. Il faut que la mannose, réduite par de l'amalgame de sodium, donne, outre de la mannite, de la sorbite.

Il est clair également que le pouvoir réducteur par rapport à la liqueur de Féhling est à peu près le même pour le glucose et la fructose.

Nous avons commencé déjà à étudier d'autres hydrates de carbone par rapport aux alcalis. Si la réaction transformante des bases est générale pour toutes les aldoses et cétoses et qu'elle ait trait au carbone 2, la théorie fait prévoir les cas qui doivent se présenter. C'est ainsi que la d-galactose (n°. 28 du tableau de M. Fischer[1]) doit donner la d-talose (n°. 34), la l-arabinose (n°. 5) la l-ribose (n°. 1), la xylose ordinaire (n°. 3) une nouvelle pentose (n°. 8), etc., transformations qui correspondraient à celles des acides sous l'influence de la pyridine, tandis que des cétoses, dont aucune n'est connue à présent, doivent également prendre naissance. Dans la plupart des cas cependant il sera probablement assez difficile de séparer suffisamment les produits formés.

La question se pose si d'autres α oxyaldéhydes peuvent subir une transformation analogue.

Amsterdam, Août 1895.

---

[1]) Ber. **27**, 3212 e. s.

Contributions à notre connaissance du dosage de l'azote dans les amines et leurs combinaisons chlorométalliques,

PAR *M.* W. VAN DAM.

Dans le „Bulletin de la Société chimique" (20 Févr. 1895 pag. 222) M. Delépine communique les résultats, obtenus par lui dans le dosage de l'azote du chloroplatinate de triméthylamine et du chloroplatinate d'ammoniaque, résultats qui lui paraissent établir que la méthode de M. Kjeldahl pour doser l'azote n'a pas la généralité qu'on lui a attribuée.

Dans le chloroplatinate de triméthylamine M. Delépine trouve 3.88 p. 100 d'azote, le calcul indiquant pour le sel pur 5.15 p. 100. La pureté du sel employé avait été contrôlée par le dosage du platine, dosage qui fournit le chiffre théorique.

Pour s'assurer si l'erreur observée était systématique, M. Delépine répéta l'expérience avec le chloroplatinate de l'ammoniaque, préparé exprès. Le résultat montra un déficit d'azote encore plus considérable, se montant à environ deux tiers de l'azote calculé : M. Delépene trouva 1.89 p. 100 d'azote, le chiffre théorique étant 6.32 p. 100. Dans ces expériences M. Delépine se servit de la méthode originale de Kjeldahl (chauffer avec de l'acide sulfurique concentré et puis oxyder avec un peu de permanganate de potasse jusqu'à décoloration).

M. Delépine ne chauffa que pendant une demi-heure avant d'ajouter le $KMnO_4$. Or, le collaborateur de la „Chemiker-Zeitung", en discutant la communication mentionnée (Repertorium N°. 7, 1895, pag. 82), suppose comme raison probable du déficit constaté la trop courte durée de la chauffe ; en effet, dans la plupart des cas, chauffer pendant une demi-heure ne suffit pas pour la destruction complète de la substance contenant l'azote.

C'est sur la demande de M. le professeur Hoogewerff, que j'ai entrepris d'examiner si la supposition mentionnée ci-dessus est exacte.

Dans ce but j'ai préparé les chloroplatinates de diverses amines, de la pureté desquelles je me suis convaincu par le dosage du platine. La méthode originale de Kjeldahl n'étant plus appliquée habituellement, je me suis servi dans tous les cas de la modification de M. Gunning (Fres. Zeitschr. 1889, pag. 188, ce Recueil VIII, pag. 254). Comme on le sait, cette modification consiste en ce qu'on chauffe jusqu'à décoloration la substance azotée avec un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de potasse.

Au laboratoire de l'Ecole polytechnique de Delft la dite modification a toujours montré des résultats très exacts.

Dans tous les cas examinés la durée de l'ébullition a été au moins d'une heure et demie. Malgré cela le déficit d'azote se montra, et même à un plus fort degré que dans les expériences de M. Delépine, comme il résulte des chiffres communiqués ci-après. On voit que pour le chloroplatinate d'ammoniaque et celui de méthylamine, en opérant suivant la méthode de M. Gunning, je n'ai trouvé absolument pas d'azote, résultat que sans doute M. Delépine aurait aussi obtenu, si la durée de l'ébullition avait été assez longue. La cause du cours anormal de la réaction doit donc être autre que la trop courte durée de l'ébullition.

M. Delépine croit devoir attribuer le déficit d'azote à l'action du chlore du platinique sur l'ammoniaque, suivant l'équation :

$$(AzH_4)_2PtCl_6 + 3Cl_2 = PtCl_4 + 8HCl + Az_2.$$

L'explication proposée qui paraît être très plausible m'a fait penser que le dosage réussirait par l'addition à l'acide sulfurique de substances réductrices, pouvant fixer le chlore. Cette prévision s'est réalisée en effet. L'addition d'une goutte de mercure à l'acide sulfurique (modification de M. Wilfarth, Chem. Centralblatt 1885, pag. 17 en 113) a donné des résultats suffisants dans tous les cas, excepté pourtant dans celui du chloroplatinate d'ammoniaque.

Quant à l'action du mercure on pourrait se figurer le cours de la réaction suivant les équations :

(1) $2\,Hg + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O.$
(2) $SO_2 + 2\,H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl.$
(3) $Hg_2SO_4 + Cl_2 = HgSO_4 + HgCl_2.$

Le chlorure mercurique ($HgCl_2$), qui devrait résulter suivant l'équation (3), je l'ai trouvé en beaux cristaux dans le col du ballon de destruction ; ce chlorure est expulsé sans se décomposer par l'acide sulfurique bouillant.

Le fait que la méthode de Wilfarth donne des résultats insuffisants, quand on l'applique à la destruction du chloroplatinate d'ammoniaque, pourrait avoir pour cause, que dans ce composé la quantité d'hydrogène est relativement petite, comparée à celle du chlore.

Cette supposition se justifie par les résultats de mes expériences ; on voit que la quantité d'azote trouvée augmente à mesure que la quantité d'hydrogène dans le composé examiné est plus grande, comparée à celle du chlore.

Ces résultats m'ont fait prévoir, que dans le dosage de l'azote du chloroplatinate d'ammoniaque on pourrait obtenir de bons résultats par l'addition d'une substance très réductrice. L'emploi de la poudre de zinc montré efficace, non seulement dans le cas du chloroplatinate d'ammoniaque mais aussi, comme on pouvait s'y attendre, dans le cas des composés plus riches en hydrogène.

Une quantité déterminée de la substance fut mêlée intimement avec 3 grammes de poudre de zinc, puis donnée dans le ballon à destruction, en ajoutant l'acide sulfurique concentré.

Au point de vue analytique la question est donc résolue.

Calculé p. 100 de Pt.	Trouvé p. 100 de Pt.	NOM DES SUBSTANCES.	Substance employée.	c. c. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 empl. suivant Gunning.	c. c. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 empl. poudre de zinc.	c. c. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 empl. suivant Wilfarth.	Trouvé p. 100 d'azote suivant Gunning.	Trouvé p. 100 d'azote poudre de zinc.	Trouvé p. 100 d'azote suivant Wilfarth.	Calculé p. 100 d'azote
43.9	43.88	$(AzH_4)_2PtCl_6$.	0.400 Gr.	0.03	—	—	0	—	—	6.32.
			0.400 „	0.01	—	—	0	—	—	
			0.3075 „	—	13.68	—	—	6.23	—	
			0.3053 „	—	—	10.25	—	—	4.7	
			0.3908 „	—	—	12.56	—	—	4.5	
41.19	41.16	$(CH_3 . H_2AzHCl)_2PtCl_4$ [1]	0.3712 „	0.01	—	—	0	—	—	5.94.
			0.2967 „	—	12.50	—	—	5.90	—	
			0.3758 „	—	—	15.7	—	—	5.85	
34.95	34.87	$((C_2H_5)_2HAz . HCl)_2PtCl_4$	0.3520 „	2.59	—	—	1.03	—	—	5.04.
			0.3591 „	—	—	12.57	—	—	4.90	
31.75	31.85	$((C_2H_5)_3Az . HCl)_2PtCl_4$	0.2121 „	5.07	—	—	3.35	—	—	4.58.
			0.1020 „	—	—	3.34	—	—	4.59	
35.0	38.98	$((C_4H_9)H_2Az . HCl)_2PtCl_4$ [2]	0.1569 „	4.85	—	—	4.33	—	—	5.57.
31.14	31.12	$(C_6H_5 . CH_2 . AzH_2HCl)_2PtCl_4$	0.2300 „	3.09	—	—	1.88	—	—	4.49.
			0.2058 „	—	—	6.36	—	—	4.39	
29.09	29.3	$(C_3H_7Az . HCl)_2PtCl_4$ (iso.)	0.2746 „	0.59	—	—	0.3	—	—	4.2.
			0.3127 „	—	9.05	—	—	4.05	—	
			0.2830 „	—	—	7.92	—	—	3.92	

[1]) En détruisant le chloroplatinate de la méthylamine et de l'éthylamine par de l'acide sulfurique et en distillant le liquide rendu alcalin par la lessive caustique, on obtient un peu d'ammoniaque et la base primaire, c. à. d. de la méthylamine ou de l'éthylamine.

[2]) Au lieu de la teneur théorique en azote de 5 p. 100, ce chloroplatinate en contenait 5.57 p. 100, étant souillé d'un peu de chloroplatinate d'ammonium. Le chiffre 5.57 est calculé de la teneur en Pt que fournit l'analyse.

Une expérience entreprise dans le but d'obtenir des chiffres justes en employant un mélange de H_2SO_4 et d'acide salicylique, méthode appliquée pour doser selon Kjeldahl l'azote dans des substances contenant cet élément combiné à l'oxygène, ne réussit pas.

Pour essayer l'influence d'un autre halogène, j'ai examiné l'iodure d'amylquinoléine ($C_9H_7Az.C_5H_{11}I$). Ce corps, [1]) mêlé au sulfate de potasse, fut décomposé immédiatement après l'addition de l'acide sulfurique, des vapeurs d'iode remplissant le ballon. Si la destruction est continuée au moins pendant quatre heures, ce composé donne pour l'azote un chiffre, se rapprochant de très près du chiffre calculé. Il paraît donc que l'iode n'arrête pas la marche normale de la réaction.

Après une durée de l'ébullition pendant						$2^1/_2$	heures	3.85	p.	100	d'azote.
„	„	„	„	„	„	4	„	4.23	„	„	„

Le calcul exige **4.28** p. 100.

Afin de prouver l'exactitude de l'explication, proposée par M. Delépine, j'ai préparé deux composés, dont la manière de décomposition était à prévoir, en premier lieu le chloroaurate d'une amine (de l'éthylamine), $C_2H_5.H_2Az.HCl.AuCl_3$. Vu que les chloroaurates, comme les chloroplatinates, perdent facilement du chlore, on pouvait s'attendre au même déficit d'azote que dans le cas des chloroplatinates analogues.

En second lieu j'ai préparé le chloromercurate de la même amine $(C_2H_5.H_2Az.HCl)_2HgCl_2$. On sait que le chlorure mercurique, résultant de la décomposition de la substance, ne se décompose pas lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique ; le dégagement du chlore est donc exclu dans ce cas.

En effet le chloromercurate donna suivant les deux méthodes, celle de M. Gunning et celle de M. Wilfarth, les mêmes résultats, correspondant au chiffre théorique.

Mais ce à quoi on ne s'attendrait guère, le chloroaurate, lui aussi, traité suivant les deux métho-

---

[1]) Les bromoplatinates et les jodoplatinates, correspondant aux chloroplatinates employés, doivent encore être étudiés.

des, donna des résultats exacts, conformes au chiffre calculé.

NOM DES SUBSTANCES.	Subst. empl.	C.C. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 empl. suivant Gunning.	C.C. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 empl. suivant Wilfarth.	Trouvé p. 100 d'azote suivant Gunning.	Trouvé p. 100 d'azote suivant Wilfarth.	Calculé p. 100 d'azote
$((C_2H_5)H_3AzHCl)_2HgCl_2$.	0.2732 Gr.	12.3	—	6.30	—	6.45
	0.276 ,,	—	12.61	—	6.40	
$(C_2H_5)H_3Az.HCl.AuCl_3$	0.2708 Gr.	7.15	—	3.70	—	3.64
	0.3433 ,,	—	9.07	—	3.70	

Après ces résultats j'ai cru nécessaire de démontrer par l'expérience le dégagement d'azote durant la destruction des chloroplatinates par l'acide sulfurique. Cela me parut nécessaire, parce que à priori on pourrait encore présumer qu'il se formât au sein du liquide un composé platinique, contenant de l'azote et possédant une telle stabilité, qu'il ne fût détruit ni par l'acide sulfurique ni par la potasse caustique (employée pour chasser l'ammoniaque du sein du liquide). Seulement il m'avait été impossible de déceler de l'azote dans le noir de platine, qui se dépose dans le liquide lors de la destruction d'un chloroplatinate par de l'acide sulfurique bouillant.

Dans le but susdit ; j'ai décomposé par de l'acide sulfurique 3 gr. du chloroplatinate de l'ammoniaque pendant une heure dans un petit ballon à long col, fermé d'un bouchon de caoutchouc à deux perforations, l'une pour faire entrer un courant d'anhydride carbonique (produit par le chauffage du carbonate de manganèse), l'autre pour le dégagement des gaz de destruction, qui passaient par un tube en U, contenant un peu d'eau, et qui étaient recueillis dans une éprouvette renversée, remplie d'une solution concentrée d'hydrate de potasse. Je n'ai pourtant obtenu que 1¼ c. c. de gaz et la recherche de l'acide

nitrique ou nitreux, au moyen de la diphénylamine, dans l'eau du tube en U, fut aussi négative. Après le refroidissement du ballon il se trouva, qu'une partie considérable du sel était restée intacte[1]). Une seconde expérience, dans laquelle la substance fut bouillie avec le mélange d'acide sulfurique et de sulfate de potasse, et qui fut du reste menée de la même manière, réussit ; mais dans ces circonstances, pour la destruction complète d'une quantité de 0.4 gr. $(AzH_4)_2 . PtCl_6$, une durée d'ébullition de cinq heures était nécessaire. La nécessité d'une si longue durée de chauffe prouve la grande stabilité du chloroplatinate ; en outre la température ne peut pas monter au point qu'on atteint en détruisant dans un ballon ouvert. L'acide sulfurique qui s'évapore se condense continuellement et recoule, tandis que dans la destruction libre la composition du mélange approche de plus en plus de celle du bisulfate de potassium, à mesure que l'acide sulfurique s'evapore et que par conséquent la température monte rapidement.

Comme M. Gunning l'a déjà observé (l. c.), c'est bien à cause de la haute température, que peut acquérir le mélange, que la modification de ce savant se montre très avantageuse, comparée à la méthode originale de M. Kjeldahl.

Un poids de 0.4 gr. de $(AzH_4)_2 . PtCl_6$, traité de cette manière, a donné un volume de gaz de 22.3 c. c. à 18° C. et 756 m. m., correspondant à 6.4 p. 100 d'azote.

Pour contrôler la pureté du gaz, celui-ci fut introduit dans une pipette à phosphore de Hempel ; le volume diminua de 0.11 c. c., correspondant à 0.55 c. c. d'air.

Il en résulte pour la quantité de nitrogène 6.24 p. 100, au lieu de 6.4 p. 100, tandis que le calcul exige 6.3 p. 100.

L'introduction d'un peu d'air durant les six heures de dégagement de CO_2 du $MnCO_3$ est bien inévitable.

Le résultat démontre d'une manière suffisante que l'explication du déficit de nitrogène doit être trouvée dans la direc-

---

[1]) Le reste fut isolé et le dosage du platine le fit connaitre comme $(AzH_4)_2 PtCl_6$. Ceci explique le fait, que M. Delépine trouve de l'azote en petite quantité (1.88 p. 100), résultant de la distillation du chloroplatinate non décomposé avec l'hydrate de potasse.

tion indiquée par M. Delépine. Cependant la conduite du chloroaurate reste inexpliquée.

En acceptant comme la structure la plus vraisemblable des chlorures doubles celle donne par M. Remsen (Textbook of inorg. Chemistry pag. 461), on doit regarder le chloroaurate cité et le chloromercurate comme des composés tout-à-fait analogues aux chloroplatinates.

Remsen suppose que dans les chlorures doubles, parmi les atomes de Cl, il y en a qui seraient polyvalentes.

C'est ainsi qu'il regarde les composés nommés :

$$Pt\begin{array}{l} -Cl \\ -Cl \\ -Cl-Cl-R \\ -Cl-Cl-R. \end{array} \qquad Au\begin{array}{l} -Cl \\ -Cl \\ -Cl \\ -Cl-R. \end{array}$$

Chloroplatinates. Chloroaurates.

$$Hg\begin{array}{l} -Cl-Cl-R \\ -Cl-Cl-R. \end{array}$$

Chloromercurates.

De ce qui précède il résulte que la methode de Kjeldahl donne de bons résultats dans le dosage de l'azote dans les chloroplatinates des amines et même pour le chloroplatinate de l'ammoniaque, à condition qu'on mêle intimement la substance avec la poudre de zinc.

Quant à la cause du déficit d'azote qu'on trouve en appliquant soit la méthode originale de M. Kjeldahl soit la modification de M. Gunning pour doser l'azote des chloroplatinates, mes résultats font voir que l'explication de M. Delépine est assez, vraisemblable.

La conduite inexpliquée du chloroaurate paraît indiquer que dans le dosage de l'azote dans les chloroplatinates le noir de platine qui se forme pendant la réaction joue un rôle. Jusqu'ici je n'ai pas eu l'occasion de faire des expériences dans cette direction.

Laboratoire de chimie de l'Ecole polytechnique de Delft.

EXTRAITS.

Recherches sur quelques dérivés oxyéthyliques et vinyliques

Contribution à l'étude de la connexion entre la constitution chimique et l'action toxique

PAR *M.* J. S. MEULENHOFF.[1])

L'étude de l'action physiologique exercée par tel ou tel groupement atomique se fait d'ordinaire en observant le hangement des propriétés toxiques, résultant de la substitution de ce groupe en une substance connue. L'auteur a pris comme modèle de ses recherches l'étude comparée de la muscarine, de la choline et de la neurine, corps différant entre eux par les groupes dioxyéthylique, oxyéthylique et vinylique, et s'est proposé d'examiner si les variations pharmacodynamiques entre les substances énumérées se retrouvent dans les produits de substitution analogues d'autres bases tertiaires. En choisissant pour ces dernières la strychnine et la brucine, l'auteur voulait en même temps vérifier l'hypothèse, énoncée maintes fois, mais mise en doute par d'autres auteurs, que ces bases tertiaires qui sont des poisons tétanisants, en passant à l'état de bases quaternaires, acquièrent des propriétés paralysantes, analogues à celles du curare.

[1]) Onderzoek van eenige oxaethyl- en vinylverbindingen. Eene bijdrage tot de kennis van het verband tusschen chemische structuur en toxische werking. Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences, Groningue 1893. (Erven Tijl, Zwolle).

Il s'agissait donc en premier lieu de se procurer les dérivés dioxyéthylique, oxyéthylique et vinylique de la strychnine et de la brucine. Trois de ces corps étaient connus, un quatrième pouvait être préparé, mais les essais faits pour obtenir les produits correspondant à la muscarine, savoir les dérivés dioxyéthyliques, ont jusqu'à présent échoué. Dans son premier chapitre l'auteur décrit la préparation et les propriétés de l'oxyéthyle-brucine et de ses combinaisons, corps inconnus jusque là. La synthèse pouvait s'effectuer tout à fait comme celle de la choline par Würtz, en faisant agir la brucine sur le glycol chlorhydrique. En agitant ces deux corps ensemble, de sorte que le mélange reste encore fluide, la brucine se dissout en peu de temps, et il résulte une solution de chlorhydrate d'oxyéthyle-brucine dans le glycol chlorhydrique superflu, qui peut être évaporé au bain-marie. Une cristallisation dans l'eau donnait la combinaison pure qui contenait la quantité de chlore calculée ; de même de sel double avec le chlorure platinique fournissait à l'analyse la quantité de platine exigée par la formule.

Les expériences entreprises pour déterminer le poids moléculaire selon la méthode de M. Raoult n'eurent pas de succès, la substance se dédoublant sous l'influence du phénol. Le chlorhydrate d'oxyéthyle-brucine est un sel d'une base quaternaire qui n'est pas précipitée par l'ammoniaque ou la potasse caustique, et qui donne un liquide fortement alcalin avec l'oxyde d'argent récemment précipité, avec formation de chlorure d'argent. Il se présente sous forme de cristaux blancs, exempts d'odeur, très amers et très durs, ne contenant pas d'eau de cristallisation, ayant leur point de fusion entre 182° et 185° C., insolubles dans l'éther, l'essence de pétrole, l'éther acétique, le benzène, le sulfure de carbone, très peu solubles dans le chloroforme (0.006 p. 100 à 18°, C. solubles à 17° C. dans 7.9 parties d'eau, 129 p. d'alcool à 96 p. 100 et 194 p. d'alcool absolu, et solubles en toute proportion dans l'eau bouillante. Le pouvoir rotatoire spécifique en solution aqueuse fut trouvé $[\alpha]_D = -4° 30'$; celui de la brucine en solution alcoolique est, d'après Oudemans, $[\alpha]_D = -85°$, en solution chloroformique $[\alpha]_D = -127°$ pour c $= 1.9$, $-119° =$ pour c $= 4.9$.

Le pouvoir rotatoire des sels de brucine est environ — 35° ; la substitution diminue donc de beaucoup le pouvoir rotatoire, en laissant intact le sens de la rotation, qui se trouve changé dans le bromhydrate de la même base.

La base libre peut être préparée par précipitation du sulfate à l'aide de la quantité calculée d'hydrate barytique, évaporation rapide, solution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. La préparation des sels réussit pourtant mieux dans la plupart des cas par double décomposition, qu'au moyen de la base elle-même. C'est ainsi qu'on peut précipiter le bromhydrate, l'iodhydrate, le thiocyanate, le cyanhydrate et le bichromate d'une solution concentrée du chlorhydrate à l'aide des sels potassiques correspondants. Le nitrate et le sulfate peuvent être obtenus à l'aide des sels d'argent ; le dernier se forme aussi en ajoutant de l'acide sulfurique dilué en excès à une solution du chlorhydrate. Le chromate ne se laissait pas isoler sans décomposition. Les analyses nécessaires donnaient pour ces divers sels les formules suivantes

$$(C_{23} H_{26} Az O_4 Az < {}^{C G_2 C H_2 O H}_{} = \text{ox. éth. br.})$$

chlorhydrate : (ox. éth. br.) Cl.
sel double avec le chlorure platinique : (ox. éth. br.) Cl. $Pt Cl_4$
bromhydrate : (ox. éth. br.) Br
iodhydrate : (ox. éth. br.) I
thiocyanate : (ox. éth. br.) $C Az S + H_2 O$
cyanhydrate : (ox. éth. br.) C Az
sulfate : $(\text{ox. éth. br.})_2 S O_4 + 3 H_2 O$
bichromate : $(\text{ox. éth. br.})_2 Cr_2 O_7 + H_2 O$
nitrate : (ox. éth. br.) $Az O_3$.

Les réactions de l'oxyéthyle-brucine ne diffèrent pas de celles de la brucine.

En second lieu l'auteur décrit la combinaison de la brucine avec le bibromure d'éthylène, combinaison découverte par Schad en 1861, ayant la formule $C_{25} H_{30} Az_2 O_4 Br_2 + 3 H_2 O$, qui doit être considérée comme le bromhydrate d'une base

quaternaire, la brome-éthyle-brucine. Comme c'était ce corps-ci qui servait à la préparation de la base vinylique, et qu'il n'avait été décrit depuis 1861, l'auteur crut devoir en faire une étude plus approfondie. La réaction entre la brucine et le bibromure d'éthylène se fait assez facilement en chauffant les deux corps ensemble au bain-marie, le dernier en excès ; on peut les séparer par de l'eau chaude qui ne dissout pas le bromure d'éthylène et dépose, en se refroidissant, le nouveau corps en beaux cristaux blancs. Un lavage répété à l'éther suffit pour les purifier d'une petite quantité de brucine restée inaltérée.

Le dosage de l'eau de cristallisation, du brome, l'analyse du chloroplatinate et du sel double avec le chlorure d'or correspondaient à la formule $C_{23}H_{26}Az_2O_4 < {C_2H_4Br \atop Br} + 3H_2O$.

Le bromhydrate de brome-éthyle-brucine se dissout à 19° C. dans 159 p. d'eau, 357 p. d'alcool absolu, 435 p. d'alcool à 95 p. 100, 3125 p. de chloroforme. Il se dissout en toute proportion dans l'eau bouillante, mais il est insoluble dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone. Le pouvoir rotatoire spécifique fut trouvé $[\alpha]_D = + 24° 19'$. Il donne, comme la brucine, une coloration rouge avec l'acide azotique concentré ; pourtant la nuance vire plus au violet. Après quelque temps cette coloration ne devient pas jaune, comme celle qui est produite par la brucine, mais seulement plus foncée et plus rouge. Le chlorure stanneux donne ensuite un violet moins intense qu'avec la brucine.

Pourtant dans ces réactions l'influence du brome n'est point à négliger. Les réactions des autres sels, du chlorhydrate par exemple, ressemblent beaucoup plus à celles de la brucine elle-même, et d'un autre côté, les nuances que donne la brucine avec l'acide azotique sont altérées en ajoutant un peu de bromure de potassium. C'est à tort que les traités recommandent l'eau de brome au lieu de l'acide azotique pour provoquer les colorations caractéristiques à la brucine ; il résulte alors un rouge-violet qui se décolore par le chlorure stanneux, au lieu de passer au violet pur. Il suit de là que le brome, contenu dans le groupement C_2H_4Br, n'a que très peu d'influence sur les réactions, et que les différences remarquées proviennent en

majeure partie de l'autre atome de brome. Les sels de la brome-éthyle-brucine se comportent envers les réactifs des alcaloïdes, généralement en usage, comme la brucine elle-même.

L'auteur a préparé quelques-uns de ces sels. D'abord il est question d'un perbromure de la composition

$$(C_{23} H_{26} A z_2 O_4 . C_2 H_4 Br_2) B r_2,$$

cristaux jaune-d'or, instables à la longue. Le chlorhydrate et l'iodhydrate sont exempts d'eau, le sulfocyanhydrate et le bichromate en contiennent une molécule, le chromate deux. Les analyses nécessaires pour fixer leur composition ont été exécutées.

Le bromhydrate de brome-éthyle-brucine se transforme sous l'action de l'oxyde d'argent récemment précipité en base vinylique libre, de réaction fortement alcaline, décomposant les sels métalliques et ammoniacaux. Le sulfate acide de cette base forme de grands cristaux incolores, à trois molécules d'eau de cristallisation ; ils en perdent une à 100°, les deux autres seulement à 130° ; le chlorhydrate est exempt d'eau. Les dosages du chlore et du platine dans le chloroplatinate correspondaient à la formule $C_{23} H_{26} A z_2 O_4 . C H : C H_2 Cl$. Le chlorhydrate se présente sous forme d'aiguilles fines, soyeuses, facilement solubles dans l'alcool. Avec l'acide nitrique il donne une coloration rouge-brun, virant au violet par le chlorure stanneux.

Après la description des dérivés de la brucine, l'auteur décrit quelques combinaisons, obtenues de la strychnine. C'est d'abord le dérivé oxyéthylique, découvert par Messel en 1871, que l'auteur a préparé selon la méthode, un peu simplifiée, de ce chimiste. Tandis que Messel chauffait ensemble, en tube scellé, la strychnine avec le glycol chlorhydrique, pendant 24 heures, de 120—160°, une température de 100°, pendant 8 heures, en vase clos, suffit pour donner presque la quantité théorique du chlorhydrate d'oxyéthylestrychnine, $C_{21} H_{22} A z_2 O_2 . C H_2 C H_2 O H . C l + H_2 O$. Ce sel est soluble dans 38 p. d'eau à 16°, très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'eau bouillante, soluble dans 207 p. d'alcool à 90° et 328 p. d'alcool absolu.

Il donne un chloroplatinate et un sel double avec le chlorure aurique, et dévie le plan de polarisation à droite, tandis que la strychnine elle-même possède dans ses sels neutres un pouvoir rotatoire opposé. Le pouvoir rotatoire spécifique fut trouvé $[\alpha]_D = + 4° 39'$. En outre, le bromhydrate, l'iodhydrate et le sulfocyanhydrate furent préparés par précipitation d'une solution concentrée du chlorhydrate par les sels alcalins correspondants.

L'oxyéthyle-strychnine se comporte envers les réactifs presque comme la strychnine.

La brome-éthyle-strychnine fut découverte par M. Menetries en 1861, de même que le dérivé vinylique. L'auteur se procura ces deux corps selon la méthode de son prédécesseur ; la strychnine fut chauffée en tubes scellés avec un excès de bromure d'éthylène. Il est impossible d'obtenir de la sorte une transformation complète de la quantité de strychnine employée ; comme il fallait à l'auteur un produit absolument exempt de strychnine, il appliqua beaucoup de soin à une purification rigoureuse au chloroforme. La vinylstrychnine fut préparée par l'action de l'oxyde d'argent sur la solution du bromhydrate de brome-éthyle-strychnine ; la solution alcoolique de la base libre ainsi obtenue donna, après neutralisation par l'acide chlorhydrique et précipitation par l'éther, le chlorhydrate de vinylstrychnine à l'état cristallisé. Il n'entre pas dans le cadre de cè recueil de décrire minutieusement les expériences physiologiques entreprises pour étudier l'action des produits obtenus sur l'économie animale. Pourtant, comme elles étaient le but de ces recherches, et ont abouti à une conclusion plus ou moins définitive, il est impossible de les passer sans aucune mention. En appliquant une faible dose d'oxyéthyle-strychnine sous la peau de la grenouille, on peut se convaincre que ce corps a pour effet une paralysie complète qui, par l'analyse selon les méthodes usuelles, pouvait être démontrée de la même nature que l'intoxication curarique, c'est à dire qu'une excitation des nerfs moteurs ne peut plus se transmettre aux muscles.

Pourtant en appliquant une forte dose on obtient, quelque temps après la paralysation, une surexcitation de la

sensibilité qui se manifeste par des mouvements réflexes et ressemble beaucoup à l'action de la strychnine. D'abord on est tenté de croire qu'il s'agit d'une impureté de l'oxyéthyle-strychnine employée, et qu'une faible quantité de strychnine en soit la cause. Mais l'auteur s'est mis en garde contre cette objection. En triturant l'oxyéthyle-strychnine avec une quantité insuffisante d'alcool à 90°, qui dissout la strychnine et ses sels, et en évaporant la solution alcoolique filtrée, il obtint une fraction où la strychnine, s'il y en avait, devait se trouver accumulée ; l'action tétanisante de cette fraction devait donc être plus forte. Or, en comparant cette fraction à ce point de vue avec le produit primitif, il ne s'en trouva rien, et l'on peut conclure que, quoique l'oxyéthyle-strychnine agisse en faible dose comme le curare, il lui est propre, en forte dose, une action spéciale de la même nature que celle qui est exercée par la strychnine.

La vinyle-strychnine se comporte de la même manière.

Les dérivés de la brucine, l'oxyéthyle-brucine, la vinyl-brucine et la brome-éthyle-brucine n'exercent qu'une action curarique.

Donc, la réaction particulière de la neurine sur le coeur de la grenouille — réaction identique à celle de la muscarine — ne se retrouve pas chez les dérivés vinyliques étudiés. On est amené à affirmer, que cette réaction n'est pas due au groupe vinyle. Pourtant il se pourrait que ce groupe, introduit dans des molécules tellement complexes que la strychnine et la brucine, n'aurait qu'une influence beaucoup moindre que s'il trouvait sa place dans une molécule d'une constitution aussi simple que la neurine. De même la grande différence de toxicité qui existe entre la neurine et la choline ne se retrouvait pas chez les dérivés vinyliques et oxyéthyliques étudiés. Ce raisonnement porta l'auteur à comparer encore avec la neurine et la choline les bases correspondantes dérivées de la triéthylamine, qu'il prépara selon les méthodes de Wurtz et Hofmann. Mais il ne put constater qu'une paralysie périphérique des nerfs moteurs, et l'action muscarique de la neurine ne se retrouva nullement chez son homologue. En résumant, l'auteur conclut que ses expériences démontrent de nouveau le lien entre l'azote

pentatomique et l'influence curarique sur l'économie animale ; pourtant les alcaloïdes, en passant à l'état de bases quaternaires, ne perdent pas absolument leurs qualités physiologiques spécifiques. Le groupe vinyle à lui seul n'est pas la cause d'une action particulière sur le coeur, — les différences de toxicité entre les dérivés oxyéthyliques et vinyliques sont d'autant moins prononcées que les molécules elles-mêmes sont moins simples. W.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Contribution à la connaissance des nitramines,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET H. VAN ERP.

En 1894 M. Van Erp[1]) examina l'action d'une lessive potassique sur quelques nitramines neutres aliphatiques. La diméthylnitramine, chauffée avec une lessive de 5 p. 100, dégagea bientôt de la monométhylamine, tandis que la diéthyl- et la dipropylnitramine, même par une ébullition de cinq heures, ne subirent qu'une décomposition à peine perceptible. La méthylbutylnitramine normale, préparée par l'iodure de méthyle et le dérivé potassique de la butylnitramine normale, lui fournit bientôt des vapeurs alcalines dans les mêmes circonstances mais, même après une ébullition de neuf heures avec une lessive de 12 p. 100, la majeure partie était non attaquée, de sorte que pour terminer la réaction il chauffa le mélange en tube clos jusqu'à 150° pendant plusieurs heures. Le résultat final pourtant ressemblait à celui qu'il avait obtenu avec la diméthylnitramine qui lui avait fourni la méthylamine, l'acide azoteux, l'acide formique et probablement des traces d'alcool méthylique, car il obtint les mêmes acides à côté de la butylamine et de traces d'alcool méthylique. Il sembla donc que de ces faits il put déduire la règle que les nitramines neutres aliphatiques, contenant le groupe méthyle, sont décomposées par des lessives potassiques, du moins en majeure partie, avec production d'acide azoteux, d'acide for-

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 48.

mique et d'amine primaire, à côté de traces d'alcool méthylique. La facilité avec laquelle la réaction se produit paraît différente dans les deux cas, et pourrait dépendre de la grandeur ou de la nature du second alkyle, quoique la plus ou moins forte solubilité de la nitramine dans la lessive jouera sans doute aussi un rôle.

La règle de M. van Erp fut confirmée un peu plus tard sur l'éthylméthylnitramine[1]), préparée par M. S. van Dissel avec le dérivé potassique de la méthylnitramine et le bromure d'éthyle. Elle fournit facilement l'éthylamine.

En vue d'éclaircir quelques points restés obscurs dans l'histoire des nitramines et de vérifier quelques conclusions tirées des expériences de M. van Erp, nous avons entrepris les recherches dont nous allons rendre compte. Nous avons maintenant préparé la butylméthylnitramine normale, en faisant réagir l'iodure de butyle normal sur le dérivé potassique de la méthylnitramine. Le produit est identique avec celui qui fut obtenu par M. van Erp dans l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé potassique de la butylnitramine normale, et se décompose de la même façon avec la lessive potassique. La réduction de ce corps, par laquelle nous avons obtenu la méthylbutylhydrazine et la méthylbutylamine, fera l'objet d'une communication spéciale.

Ensuite nous avons préparé l'octylméthylnitramine, mais nous n'avons pas réussi à la décomposer par une lessive de potasse, puis qu'il fallait chauffer bien au delà de 170° et que les tubes éclataient alors. Il semble donc que le groupe octyle protège mieux encore les groupes CH_3 et $Az\,O_2$ contre l'attaque de la potasse que ne le fait le groupe butyle ; car nous croyons qu'on irait trop loin en attribuant la difficulté de la décomposition uniquement à la moindre solubilité de la nitramine dans la lessive. Au contraire ce fait rappelle, un peu du moins, quelques autres faits non moins curieux observés dans les dernières années, p. e. : qu'on n'a pas réussi à nitrer de la façon ordinaire les uréthanes butyliques tertiaires[2]), que la nitration

[1]) Ce Rec. T. XIII, p. 328.

[2]) Ce Rec. T. XIV, p. 26.

des uréthanes propyliques est plus facile que celle de l'uréthane isopropylique [1]), que l'acide propylmalonique normal est plus rapidement attaqué par l'acide azotique que l'acide isopropylmalonique [2]), etc. etc. Tout ces faits pourraient amener à admettre que la forme des groupes (ou leur mouvement) a une influence marquée sur les propriétés des corps dans lesquels ils se trouvent. Nous espérons pouvoir revenir sur ce sujet après quelques nouvelles expériences [3]).

Pour rechercher si la nature du groupe attaché à l'azote à côté du méthyle exerce aussi une influence dans la décomposition des nitramines par la potasse, nous avons préparé la benzylméthylnitramine, et nous l'avons soumise à cette action. Elle nous a fourni comme produits principaux la méthylamine et la benzaldéhyde. (L'ortho- et la paranitrobenzylméthylnitramine ont donné, elles aussi, la méthylamine par les alcalis). Le phénomène s'est donc renversé ici, la méthyle reste attaché à l'azote et n'est pas transformé, tandis que le benzyle est éliminé sous forme d'aldéhyde benzoïque. Peut-être est-ce l'influence du groupe négatif phényle, qui rend plus apte à une réaction l'hydrogène du groupe CH_2.

La production d'une grande quantité de benzaldéhyde dans l'attaque de la benzylméthylnitramine par la potasse aqueuse nous a fait reprendre les expériences avec la diméthylnitramine, et nous croyons avoir établi avec la plus grande vraisemblance, si ce n'est avec complète certitude, la production d'alcool méthylique dans le chauffage avec la lessive potassique. En réalité la quantité qui se forme n'est que très minime, et ne correspond nullement à celle de l'acide formique. Ajoutons que les quantités d'alcool méthylique et d'acide formique ensemble ne suffisent point du tout pour rendre compte de la disparition d'un groupe méthyle. Heureusement nous avons fait une observation qui peut servir à expliquer

---

[1]) Ce Rec. T. IX, p. 72.

[2]) Ce Rec. T. IV, p. 396.

[3]) Nous n'avons cité que quelques exemples rencontrés dans l'action de l'acide azotique, mais on en trouvera plusieurs autres en consultant p. e. le „Handbuch der Stereochemie" de Bischoff.

le déficit, et qui nous semble répandre quelque lumière sur la réaction elle-même.

En distillant le produit de la réaction entre la diméthylnitramine et l'alcali, après qu'il eut été traité avec de l'acide carbonique, nous remarquâmes que le distillatum alcalin, qui devait contenir l'alcool et l'amine, après avoir été exactement saturé par l'acide sulfurique, et redistillé, avait une faible odeur piquante et donnait une coloration violette intense avec une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, réactif réputé très sensible pour la recherche des aldéhydes. Il semble donc qu'en effet l'alhéhyde formique soit le produit de la réaction, mais se transforme sous l'influence de l'alcali en acide formique et en alcool méthylique, du moins en partie; une autre partie pourrait réagir sur l'alcool méthylique ou sur la méthylamine et se dérober ainsi à l'action de l'alcali.

Dans les interprétations de l'action de l'alcali sur les nitramines, que M. van Erp [1]) a proposées, figure toujours l'aldéhyde formique. Nous voulons y en ajouter une autre, laissant à des expériences ultérieures le soin de démontrer laquelle est la plus vraisemblable. Si l'on admet, p. e. pour la diméthylnitramine, sous l'influence de l'alcali, une transformation isomérique quelque peu analogue à celle qui se produit selon M. Bamberger [2]) par l'action des acides inorganiques avec la phénylméthylnitramine, on obtiendrait $CH_3 . Az H . CH_2 . Az O_2$, le groupe $Az O_2$ changeant de place avec un atome d'hydrogène. Une addition d'eau par l'action prolongée de l'alcali pourrait déterminer une rupture, en produisant $C H_3 . A z H_2$, et $H O . C H_2 . A z O_2$, le dernier corps se décomposant en aldéhyde formique et acide azoteux.

Quoiqu'il en soit, les dérivés alkyliques de la méthylnitramine, obtenus soit dans l'action des iodures d'alkyle sur le dérivé potassique de la méthylnitramine, soit dans celle de l'iodure de méthyle sur les dérivés potassiques d'autres alkylnitramines, ne se comportent pas avec une lessive potassique comme on s'y attendrait peut-être au premier abord des dialkylamides

---

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 53.

[2]) Ber. d. D. ch. Ges. T. **26**, p. 490.

de l'acide azotique. Car les nitramines neutres aliphatiques qui cependant, par les différentes manières selon lesquelles on peut les obtenir avec les amines secondaires et surtout par celle qui a été trouvée récemment par M. Bamberger [1]), peuvent être considérées comme telles, présentent ici une différence avec les amides des acides organiques un peu analogue à celle que présentent les éthers composés des acides inorganiques et organiques dans leur réaction avec l'ammoniaque et les amines.

Cette différence dans l'un et l'autre cas peut être causée par le pouvoir d'addition que possèdent les dérivés des acides organiques dans le groupe carbonyle C O, propriété qui manque aux dérivés des acides inorganiques. Ajoutons que la méthylnitramine et en général les nitramines acides aliphatiques ne se laissent pas décomposer non plus par les alcalis en acide azotique et en amine, ni en solution aqueuse ni en solution alcoolique, tandis que ceci semble avoir lieu [2]) avec son isomère obtenu selon la méthode de Frankland.

A cette occasion nous voulons mentionner que, quoique les nitramines neutres aliphatiques fournissent dans leur décomposition par les alcalis de l'acide azoteux, elles ne donnent pas toujours et dans chaque condition la réaction de Liebermann, tandis que l'isomère de Frankland qui, selon Zorn, fournit l'acide azotique, donne cette réaction avec la même facilité que le fait l'azotite de potassium. Cet isomère, sur lequel nous avons déjà fait une communication provisoire [3]), montre donc une plus grande analogie avec la phénylnitrosohydroxylamine de M. Bamberger [4]), qui donne aussi des sels très stables, tandis qu'à l'état libre elle semble être peu stable, et qui donne la réaction de Liebermann.

Mais comme cette réaction ne se produit pas non plus toujours avec les corps contenant le groupe A z O, et fait défaut avec les corps contenant A z O H, il nous semble hasardé d'en tirer

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. T. **28**, p. 399.
[2]) Zorn. Ber. d. D. ch. Ges. T. **15**, p. 1008.
[3]) Ce Rec. T. XII, p. 330.
[4]) Ber. d. d. ch. Hes. T. **27**, p. 1553.

des conclusions. D'autre part les nitramines que nous avons employées, tantôt à l'état libre, tantôt sous forme de dérivés métalliques, donnent quelquefois une coloration avec le phénol et l'acide sulfurique, qu'on pourrait peut-être attribuer à quelque impureté. Nous préférons cependant attendre les résultats de nos recherches concernant l'action de l'acide sulfurique concentré sur les nitramines aliphatiques, avant de nous prononcer.

Nous allons maintenant décrire les expériences que nous avons faites, et les nouvelles nitramines que nous avons préparées.

Octylméthylnitramine. $C_8H_{17}.CH_3.Az.AzO_2$.

L'iodure d'octyle dont nous nous sommes servis fut préparé par nous avec un alcool octylique de la fabrique de Kahlbaum, bouillant de 194°.5—196°.5, et si nous entrons ici dans quelques détails sur cette préparation, c'est parce que notre méthode a été celle avec le phosphore rouge et l'iode, et qu'elle nous a donné un résultat satisfaisant. Zincke [1]) qui la préparé le premier de cette façon n'en dit rien. Möslinger [2]), n'ayant obtenu qu'un résultat très mauvais, condamne cette méthode et recommande l'emploi de l'acide iodhydrique sec. Nous avons pris 47 gr. d'alcool octylique, 50 gr. d'iode et 5 gr. de phosphore rouge avec deux gouttes d'eau et, après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant une nuit, nous l'avons chauffé au bain-marie durant quatre heures. A la distillation tout passa entre 210° et 226°, la majeure partie à 219°. Il fut lavé avec de la potasse, puis deux fois avec de l'eau et enfin séché avec du carbonate de potassium fondu. Distillé sous une pression de 18 m.m., le bain ayant une température de 155°, il distillait d'une manière constante à 108°. Son poids spécifique était de 1.339 à 15°. Le rendement était de 68 gr. en produit pur, donc 78.4 p. 100 de la théorie, plus 12 gr. passant avant et après.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. T. **152**, p. 5.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. T. **185**, p. 55.

31 gr. d'iodure d'octyle, 10 gr. de méthylnitramine, 10 gr. de potasse caustique et 30 gr. d'alcool méthylique absolu furent chauffés au bain-maire durant 3 jours, parce que l'iodure de potassium ne se déposait que lentement ; le mélange formait dès le commencement deux couches ; à la fin on perçut nettement l'odeur d'une carbylamine. Après avoir distillé on ajouta de l'eau et l'on épuisa par l'éther ; la solution éthérique ne se laissant pas bien sécher par le carbonate de potassium fondu, on la lava avec de l'eau, chassa l'éther et plaça le résidu sur l'acide sulfurique dans le vide. Le liquide avait une odeur nauséabonde de graisse et d'oenanthol, et contenait encore de l'iode. Un fractionnement dans le vide fournit comme produit principal un liquide faiblement jaunâtre, d'une odeur de graisse à peine perceptible, complètement exempt d'iode, distillant sous 17.5 m.m. à 164°.5, la température du bain étant de 210°—215°. Le poids spéc. était de 0,965 à 15°.

L'analyse élémentaire démontra que c'était de l'octylméthylnitramine assez pure. 0.2332 gr. donnèrent 0.4919 gr. CO_2 et 0.2291 gr. H_2O. 0.2122 gr. donnèrent 28.2 c. c. d'Az à 23° et 756 m.m. de pression à O°. Ce qui fait qu'on a trouvé 57.50 p. 100 de C, 10.89 d'H et 14.89 d'Az, la théorie exigeant 57.44 p. 100 de C, 10.63 d'H et 14.89 d'Az.

Le rendement n'était que de 43 p. 100 de la théorie ; cependant nous ne voulons pas passer sous silence, que dans la distillation du produit brut une grande partie qui contenait de l'iode et qui donnait les réactions des aldéhydes avait passé en premier lieu, en même temps qu'on remarqua un dégagement de gaz, et qu'après il restait un peu de matière noire dans le ballon. Le produit pur distille sans décomposition.

L'octylméthylnitramine, chauffée en tube clos avec une lessive potassique de 10 gr. KOH sur 75 d'eau jusqu'à 160° durant quatre heures, n'était presque pas attaquée ; le liquide aqueux ne donnait qu'une faible réaction avec l'iodure de potassium et l'acide acétique. Chauffée de nouveau pendant six heures à 170° la décomposition n'était pas plus avancée. Chauffé encore à 200° le tube éclatait. Nous avons répété l'expérience dans un tube du Dr. Pfungst, mais avec le même résultat.

Benzylméthylnitramine. $C_7H_7.CH_3.Az.AzO_2$.

Cette nitramine fut obtenue avec le bromure de benzyle (22.5 gr.), la méthylnitramine (10 gr.), la potasse (10 gr.) et 50 gr. d'alcool méthylique ; une réaction commence déjà à froid, car il se dépose du bromure de potassium. Pour la terminer nous avons chauffé encore cinq heures au bain-marie, puis distillé l'alcool ; on observe alors une odeur de carbylamine. Le résidu fut traité par l'eau et par une lessive caustique, et enfin dissout dans l'éther. La solution éthérique, séchée avec du carbonate de potassium fondu, fut distillée et le résidu distillé dans le vide. La majeure partie passe sous une pression de 15 m.m. entre 174° et 175°, en laissant un résidu noirâtre. Ce qui avait passé se concréta bientôt et, comme c'était légèrement jaunâtre, on le comprima entre du papier buvard. Cette opération fut répétée en ajoutant chaque fois un peu d'éther à la masse fondue, jusqu'à ce que celle-ci fut complètement incolore. A l'état liquide la benzylméthylnitramine est très réfringente. Elle cristallise assez bien et se fond à 22°.2. Elle n'a qu'une très faible odeur aromatique.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants : 0.2532 gr. donnèrent 0.5370 gr. CO_2 et 0.1459 gr. H_2O ; 0.2317 gr. donnèrent 33.8 c. c. d'Az à 10° et 752 m.m. à 0°. Donc trouvé : 57.81 p. 100 C, 6.43 H, et 17.26 Az ; la théorie exige C 57.83, H 6.02, Az 16.87.

5 gr. de benzylméthylnitramine furent chauffés avec 10 gr. de potasse pure et 75 gr. d'eau pendant six heures en tube clos de 150°—160°. Après le refroidissement on trouva une couche liquide surnageante, tandis que la nitramine avait occupé d'abord le fond du tube. On dilua avec de l'eau, et on distilla le mélange en recueillant ce qui passait dans l'acide sulfurique faible. Il passa un liquide laiteux, émanant très fort l'odeur de benzaldéhyde. Ce liquide contenant un excès d'acide sulfurique fut distillé de nouveau ; il fournit alors une liquide aqueux légèrement acide et une huile plus lourde qui, séparée et pesée, était de 1.2 gr. Cette huile distillée passait à 178°. Le liquide aqueux fut traité avec du sulfate d'hydrazine, et donna immédiatement des cristaux jaunes de benzalazine qui, recristallisés par l'alcool, avaient le point de fusion 92°.5.

Il s'est donc formé une assez grande quantité de benzaldéhyde[1]). La solution sulfurique fut évaporée jusqu'à un petite volume et distillée avec de la potasse, l'amine qui passa fut recueillie dans l'acide chlorhydrique, évaporée et épuisée par l'alcool ; on obtint ainsi 2.25 gr. d'un corps cristallisant en plaques nacrées très blanches, dont le point de fusion fut trouvé à 225°—227°. Il était insoluble dans le chloroforme. Il avait le même aspect que le chlorhydrate de méthylamine recristallisé par l'alcool, et presque le même point de fusion ; tantôt on trouvait pour celui-ci 225°, tantôt 227°—228°. Cependant ni un dosage de chlore, ni une analyse élémentaire ne donnaient les chiffres exacts exigés par cette combinaison. On trouva 1 p. 100 de chlore de moins et 1.3 p. 100 de trop de carbone, les chiffres pour l'azote et l'hydrogène étaient suffisants. L'amine mise en liberté par la potasse, recueillie dans l'alcool et traitée avec une solution alcoolique de benzène dinitrobromé, donna presque immédiatement les aiguilles jaunes caractéristiques qui, après recristallisation dans l'alcool, se fondaient à 173°.5—174°.5. L'amine est donc la méthylamine, peut-être un peu souillée par une amine plus riche en carbone.

Le liquide alcalin primitif, dont l'amine et la benzaldéhyde avaient été éloignés par la distillation, contenait les acides formés, à savoir l'acide azoteux, l'acide benzoïque et très probablement l'acide formique. L'acide azoteux, dont la présence en assez grande quantité fut démontrée par la séparation abondante d'iode après l'addition d'acide acétique en excès et d'iodure de potassium, fut détruit par une ébullition avec de la poudre de zinc ; puis le liquide, rendu fortement acide par l'acide sulfurique, fut distillé, et ce qui passait neutralisé par la potasse et évaporé jusqu'à un petit volume. L'addition d'acide sulfurique détermina alors la séparation de l'acide benzoïque qui, séché et sublimé, fondait, à 121°.

---

[1]) La théorie exigerait 3.2 gr., si rien n'eût été transformé par l'alcali, soit en alcool benzylique et acide benzoïque, soit en produits de condensation. La première transformation a eu lieu, puisque nous avons trouvé l'acide benzoïque, et ce n'est que par ce que nous avons employé une faible solution de potasse que nous avons pu trouver non transformée encore une partie de l'aldéhyde.

Le liquide séparé de l'acide benzoïque, neutralisé par la potasse et chauffé avec de l'azotate d'argent, se noircit et sépara de l'argent, indice probable de la présence de l'acide formique. Les produits principaux de la décomposition de la benzylméthylnitramine par les alcalis sont donc : la benzaldéhyde, la méthylamine et l'acide azoteux.

Orthonitrobenzylméthylnitramine. $AzO_2 . C_7H_6 . CH_3 . Az . AzO_2$.

10 gr. de méthylnitramine, 10 gr. de potasse, 22.5 gr. de chlorure d'orthonitrobenzyle et 30 grammes d'alcool méthylique furent bouillis pendant deux jours. Puis on distilla l'alcool, on lava le résidu avec une lessive de potasse et avec de l'eau, et enfin on le dissolvait dans l'éther. La solution éthérique fut séchée et distillée, on continua la distillation du résidu fortement coloré dans le vide, mais comme il semblait se décomposer on cessa bientôt, et plaça le résidu dans le vide sur l'acide sulfurique, où il se solidifia. Il se dissolvait très peu dans l'essence de pétrole (bouillant au-dessous de 100°), très peu dans l'éther, mais facilement dans l'alcool, d'où il se séparait d'abord sous forme huileuse qui à la fin se figeait. Il était facilement soluble dans le benzène et très facilement dans le chloroforme. La masse fut d'abord comprimée deux fois dans du papier buvard, puis dissoute dans l'alcool, et cette solution fut mêlée à chaud avec de l'éther ; par le refroidissement on obtint de très fines aiguilles qui, lavées à l'éther et séchées, avaient une couleur jaunâtre et le point de fusion à 87°. La même opération fut répétée sans amener de changement. Les liquides mères, traités avec du noir animal, fournissaient encore le même produit fondant de 87°—87°.5.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants : 0.2391 gr. donnèrent 41.7 c. c. d'Az à 19° et 766 m. m. à 0° ; 0.2736 gr. donnèrent 0.4586 gr. CO_2 et 0.1147 gr. H_2O ; donc trouvé 45.68 p. 100 de C, 4.64 p. 100 d'H, et 20.20 p. 100 d'Az, tandis que la théorie exige C 45.49, H 4.26, Az 19.9. Le corps est donc assez pur.

5 gr. de cette nitramine furent chauffés avec 10 gr. de potasse et 75 gr. d'eau en tubes clos jusqu'à 150° pendant sept heures. La nitramine avait disparu ; les tubes ne contenaient qu'un

liquide fortement coloré qui fut distillé. Ce qui passait contenait une petite quantité de méthylamine qui fut reconnue comme dans le cas précédent par la méthode de van Romburgh. Vainement nous avons tâché de séparer soit l'orthonitrobenzaldéhyde, soit l'acide orthonitrobenzoïque, tout ce que nous avons pu trouver avec certitude c'étaient des traces d'acide benzoïque et probablement d'acide formique.

La présence de l'acide benzoïque et la forte coloration du liquide nous font présumer que l'alcali a réagi sur le groupe AzO_2 du benzyle, et produit ainsi un mélange de corps que nous n'avons pas réussi à débrouiller.

Paranitrobenzylméthylnitramine $AzO_2 . C_7H_6 . CH_3 . Az . AzO_2$.

Pour sa préparation nous fîmes bouillir un mélange de 10 gr. de méthylnitramine, 10 gr. de potasse, 22.5 gr. de chlorure de paranitrobenzyle et 30 gr. d'alcool méthylique ; à cause des fortes secousses nous ajoutâmes encore 15 gr. d'alcool méthylique, et quoique après deux heures déjà une assez grande quantité de chlorure de potassium s'était produit, nous continuâmes l'ébullition pendant deux jours. Après la distillation de l'alcool le résidu, lavé avec une lessive potassique et avec de l'eau, fut dissout dans l'éther et cette solution fut séchée. Le résidu après la distillation de l'éther se solidifia dans le vide sur l'acide sulfurique. Comprimée entre du papier buvard pour la débarrasser d'une matière huileuse dont elle était impregnée, la masse fut recristallisée par l'alcool et décolorée par le noir animal. Les cristaux obtenus alors avaient leur point de fusion de 69°.5—70°.5, après recristallisation de 70°—71°.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants : 0.2796 gr. donnèrent 0.4670 gr. CO_2 et 0.1153 gr. H_2O ; 0.2353 gr. donnèrent 40.7 c. c. d'Az à 18° et 760 m. m. à 0°. Donc trouvé : 45.52 p. 100 de C, 4.57 p. 100 d'H et 19.97 p. 100 d'Az, tandis que la théorie exige C 45.49, H 4.26, Az 19.90.

Trois grammes furent chauffés en tube clos avec 6 gr. de potasse et 45 gr. d'eau jusqu'à 120° pendant deux heures ; le liquide s'était coloré en brun, mais la nitramine n'avait pas encore disparu ; nous chauffâmes donc jusqu'à 140°—150° pendant une journée. La nitramine était à peu près décomposée.

Par la distillation on obtint l'amine produite, pesant à l'état de chlorhydrate 0.85 gr. Libérée et traitée avec le dinitrobenzène bromé on la reconnut aisément pour de la méthylamine. Ce qui avait passé dans la première distillation sentait après neutralisation la benzaldéhyde, mais nous n'avons pas réussi dans la recherche de ce corps. Tout ce que nous avons trouvé c'est l'acide azoteux, des traces d'acide benzoïque et probablement d'acide formique, puis des matières brunes résineuses, dont nous n'avons pu séparer rien de net.

Cependant la quantité de méthylamine que nous avons trouvée démontre assez, que la décomposition de la paranitrobenzylméthylnitramine se fait principalement comme dans le cas de la benzylméthylnitramine ; seulement la nitrobenzaldéhyde semble avoir subi une transformation plus compliquée.

Nouvelles recherches avec la diméthylnitramine.

Cinq grammes, dissous dans 75 gr. d'eau et 10 gr. de potasse caustique pure, furent chauffés dans deux tubes entre 110° et 120° pendant une journée. Ensuite le contenu d'un des tubes fut saturé par l'acide carbonique et réuni avec celui de l'autre, puis distillé jusqu'à ce que environ $^2/_3$ du volume eussent passé. Le liquide distillé qui était alcalin fut neutralisé par l'acide sulfurique et même légèrement acidulé, puis distillé de nouveau jusqu'à ce que $^2/_3$ environ eussent passé. Le résidu lorsqu'il était encore chaud avait une odeur piquante. Au liquide distillé qui n'était que faiblement alcalin on ajouta une grande quantité de chlorure de sodium, et on le distilla de nouveau. Les premières gouttes distillèrent à 95°, et le liquide qui passa, étant encore alcalin et sentant l'amine, tandis que le résidu à chaud présentait un odeur piquante, nous l'avons acidulé avec de l'acide sulfurique et redistillé. La distillation commença encore à 96°, mais bientôt après la température atteignit 100 et, lorsque la majeure partie fut passée, le résidu présentait de nouveau l'odeur piquante.

Ceci nous fit présumer la présence de l'aldéhyde formique qui, peut-être combiné à l'amine au commencement, est mis partiellement en liberté par les petits excès d'acide sulfurique que nous avons ajoutés, ou par le peu de cet acide qui,

par la dissociation du sulfate de méthylamine dans la solution aqueuse bouillante, est mis en liberté. Pour rechercher la présence de l'aldéhyde nous avons employé une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, et en effet non seulement tous les résidus auxquels nous avions remarqué l'odeur piquante, mais aussi une goutte du dernier liquide distillé donnaient avec ce réactif la couleur violette que donnent les aldéhydes.

Le liquide distillé, dans lequel nous espérions avoir amassé l'alcool méthylique qui avait pu se produire, mais qui contenait en même temps de l'aldéhyde formique selon la réaction ci-dessus indiquée, fut agité avec quatre grammes de chlorure de benzoyle pur, et l'on ajouta peu à peu une lessive de soude de 10 p. 100, jusqu'à ce que le liquide ne présentât plus l'odeur piquante du chlorure et restât alcalin après quelque temps. Il avait alors l'odeur caractéristique du benzoate de méthyle, et contenait des gouttelettes nageant dans le liquide. On ajouta un peu d'éther pur et on épuisa le liquide alcalin avec ce dissolvant. La solution éthérique filtrée fut évaporée à une douce chaleur, et le résidu liquide d'un poids d'environ un demi gramme fut distillé avec beaucoup de précaution.

Le thermomètre monta, après qu'une ou deux gouttes d'éther eussent passé, rapidement jusqu'a 196° et 198°, enfin lorsqu'il indiqua 200° on cessa la distillation. Un peu plus que la moitié avait distillé et contenait une trace de chlore ; le résidu en contenait plus. L'odeur et le point d'ébullition sont ceux du benzoate de méthyle. Pour mettre son identité hors de doute nous en avons dosé le méthyle selon la méthode de Zeisel [1]) au moyen d'acide iodhydrique. L'iodure d'argent, produit par l'iodure de méthyle qui se forme dans cette réaction, avait un poids de 0.2601, le benzoate de méthyle employé de 0.1570 gr. On a donc trouvé qu'il contenait 10.6 p. 100 de méthyle, tandis que la théorie exige 11.03. En tenant compte du fait que le benzoate contenait une trace de chlore, et que la quantité en était trop minime pour être purifiée complètement par une distillation répétée, nous croyons que le résultat obtenu

---

[1]) Monatshefte f. Chem. T. VI, p. 989.

ne laisse aucun doute sur la production de l'alcool méthylique dans la décomposition de la diméthylnitramine par les alcalis.

Enfin nous avons dosé l'acide formique qui se produit. Par des expériences spéciales nous avons d'abord démontré que l'acide formique n'est pas réduit par une longue ébullition avec un excès de potasse et de poudre de zinc, méthode que M. van Erp[1]) avait déjà employée, et que nous avons suivie de nouveau pour nous débarrasser de l'acide azoteux.

Le liquide alcalin, résidu de la première distillation, fut dilué avec de l'eau, puis on y ajouta encore 20 gr. de potasse et de la poudre de zinc, et on fit bouillir le tout jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'ammoniaque, et que la solution ne donnât aucune réaction d'acide azoteux. On ajouta alors de l'acide sulfurique faible jusqu'à ce que le liquide fût franchement acide, et on distilla avec de l'eau. Après avoir recueilli environ deux litres, le liquide qui passait était encore acide et réduisait encore l'azotate d'argent ; mais il contenait une trace d'acide sulfurique. Par titrage avec de la soude on trouva 0.7688 gr. d'acide formique ; mais, comme il y avait de l'acide sulfurique entraîné, nous avons dosé l'acide formique en le faisant bouillir avec du sublimé corrosif en grand excès pendant cinq heures, et en pesant le calomel produit. [2]) De cette façon nous trouvâmes 0.6958 gr. La quantité d'acide formique, même si l'on admet que la quantité totale qui s'était produite n'a pas été dosée par nous, n'atteint pas celle à laquelle on devrait s'attendre si un groupe méthyle s'était transformé pour la moitié en acide formique, pour l'autre en alcool méthylique, car alors nous aurions dû trouver 1.27 gr. d'acide formique. Ce déficit s'explique parce que nous avons trouvé de l'aldéhyde formique. La quantité d'acide formique dépasse de beaucoup celle de l'alcool méthylique que nous avons trouvé et, comme nous avons travaillé avec tous les soins possibles pour

---

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 50.

[2]) Scala. Gaz. chim. ital. T. XX, p. 393 et Lieben. Monatshefte f. Chem. T. XIV, p. 746.

n'en rien perdre, nous admettrons qu'une partie était combinée à l'aldehyde formique et s'est soustraite ainsi à l'action du chlorure de benzoyle.

Par quelques-unes des recherches que nous venons de décrire, p. e. celles qui ont démontré l'identité de la butylméthylnitramine préparée de deux différentes manières, il nous semble que les formules employées jusqu'ici pour exprimer la composition des nitramines aliphatiques sont encore confirmées, c'est à dire qu'elles contiennent le groupe Az O_2 ; tandis que les expériences préliminaires avec les isomères de Frankland tendent à faire considérer ceux-ci comme des nitrosohydrosylamines. Mais comme les nitramines neutres, préparées avec les dérivés potassiques des nitramines acides, diffèrent selon les observations de M. van Erp [1]) des corps qu'on obtient au moyen des dérivés argentiques, il reste une difficulté. Nous nous abstenons pour le moment de tenter une explication de cette différence, parce que sur sa demande nous avons abandonné l'étude de ces isomères à M. Bamberger qui avait fait la même observation dans la série aromatique [2]), et que nous voulons attendre d'abord ses résultats. Cependant il nous sera bien permis de dire que, quoiqu'on puisse très bien comprendre l'existence de plusieurs isomères des nitramines ou leur transformation en formes tautomériques, et même la possibilité de stéréoisomères analogues à ceux que M. Hantzsch [3]) admet dans la série aromatique, il nous semble pourtant peu probable que les nitramines aliphatiques obtenues par nous aient une telle composition. Les isonitramines de M. Traube [4]) semblent mieux y correspondre.

Nos formules reposent sur des expériences, et c'est pour cela que nous croyons que, même si d'autres formules présentaient des avantages dans l'explication des résultats obtenus

---

[1]) Ce Rec. T. XIV, p. 30 et 35.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. T. **27**, p. 374.

[3]) Ber. d. d. ch. Ges. **27**, p. 1729.

[4]) ibid. p. 1507 et 3291.

avec des corps aromatiques analogues, il faudrait bien se garder de les appliquer immédiatement aux dérivés aliphatiques ; car parfois les nitramines aliphatiques et les nitramines aromatiques se comportent et l'on pourrait même dire doivent se comporter différemment. Les nitramines aromatiques forment pour ainsi dire la transition entre les nitramines aliphatiques et les nitramides, à cause du groupement négatif qu'elles contiennent.

Sur quelques dérivés de l'acide camphorique et de l'acide hémipinique,

PAR *M. M.* S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Introduction.

En employant des méthodes différentes pour la préparation de l'acide camphoramique nous avons trouvé qu'il existe deux isomères de cet acide, dérivant tous les deux de l'acide camphorique dextrogyre ordinaire. Un examen plus approfondi montra, que la cause de cette isomérie doit être cherchée dans la formule de constitution de l'acide camphorique. C'est un acide dicarboxylé dissymétrique, dont peuvent dériver deux acides camphoramiques différents :

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COAzH_2\ (\alpha)\\ COOH\quad (\beta)\end{matrix} \quad \text{et} \quad C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH\quad (\alpha).\\ COAzH_2\ (\beta)\end{matrix}$$

Les observations faites en étudiant ces deux acides nous portèrent à préparer les acides amidoïques d'autres acides dicarboxylés dissymétriques. Ces acides amidoïques sont intéressants quant à leur formation et quant à leurs propriétés. Ce mémoire contient une partie des résultats trouvés.

Des acides amidoïques $C_n H_m <\begin{matrix}COAzH_2\\ COOH\end{matrix}$, dont l'isomérie dépend de la constitution dissymétrique du reste $C_n H_m$, étaient, à notre connaissance, inconnus il y a peu

de temps. Le premier exemple d'une telle isomérie[1]) fut trouvé par M. W. A. Noyes [2]) et en même temps par nous [3]) dans les acides camphoramiques. Ceux-ci se forment, d'après les observations de M. Noyes et les nôtres, suivant les équations:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + AzH_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO.AzH_2 & (\alpha)\\COOH & (\beta)\end{matrix}.$$

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH + KOH = C_8H_{14}<\begin{matrix}COOK & (\alpha)\\COAzH_2 & (\beta)\end{matrix}$$

Les mêmes réactions ont lieu en substituant à l'anhydride et l'imide camphoriques les dérivés correspondants de l'acide hémipinique, dont la constitution dissymétrique a été prouvée par M. Wegscheider [4]). Nous avons préparé deux acides hémipinamiques isomères

$$C_6H_2\begin{matrix}COOH & (1)\\CO.AzH_2 & (2)\\OCH_3 & (3)\\OCH_3 & (4)\end{matrix} \quad \text{et} \quad C_6H_2\begin{matrix}CO.AzH_2 & (1)\\COOH & (2)\\OCH_3 & (3)\\OCH & (4)\end{matrix}.$$

En traitant les anhydrides des deux acides dicarboxylés nommés avec des amines primaires AzH_2X, au lieu qu'avec de l'ammoniaque, on obtient des acides amidoïques, substitués dans le groupe AzH_2 et isomères avec ceux qui se forment en chauffant les imides substituées $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>AzX$ avec des alcalis. On a donc les équations plus générales:

$$\text{I. } R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + AzH_2X = R<\begin{matrix}COAzHX & (\alpha)\\COOH & (\beta)\end{matrix}$$

acide α-amidoïque

[1]) L'isomérie de l'acide camphorphénylamique, préparé par M. Haller (Comptes Rendus **116**, p. 121) d'une camphordiphényldiamide, et de l'acide camphorphénylamique de Laurent doit peut-être être expliquée de la même manière.

[2]) American Chem. Journ. **16**, p. 307. — Berichte **27**, p. 917.

[3]) Procès Verbal de la séance du 27 Janvier 1894 de l'Académie Néerlandaise des Sciences.

[4]) Monatsh. f. Chemie III, p. 348.

$$\text{II. } R < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > AzX + H_2O = R < \begin{matrix} COOH & (\alpha) \\ COAzHX & (\beta) \end{matrix}$$

acide β-amidoïque

où $R = C_8H_{14}$ ou $C_6H_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$

et où $X = H, CH_3, C_7H_7$, etc.

Les réactions n'ont cependant pas lieu exclusivement suivant les équations données. Dans la plupart des cas nous avons pu démontrer que l'acide amidoïque, obtenu de l'anhydride, contient un peu de l'acide β-amidoïque, et de même, dans les réactions représentées par l'équation II, l'acide α-amidoïque se forme probablement toujours en petite quantité.

On trouve dans ce mémoire la description des acides camphoramiques, camphorméthylamiques et hémipinamiques.

Voici comment nous croyons devoir expliquer le fait, qu'en traitant avec des alcalis les imides des acides nommés on obtient comme produits principaux des acides amidoïques, différant de ceux que donne l'action de l'ammoniaque ou des amines primaires sur les anhydrides de ces acides. Les groupes qui sont la cause de la constitution dissymétrique des acides camphorique et hémipinique influenceront les deux groupements carboxyle dans ces acides de telle manière, que l'un des deux sera plus acide que l'autre. Or les déterminations de la conductibilité électrique des mono-éthers de l'acide camphorique[1]) et de l'acide hémipinique [2]) prouvent que c'est en effet le cas. Soit α le carboxyle le plus fort. [3]) Les groupes dont il s'agit exerceront aussi leur influence dans les anhydrides et les imides en question. Dans les anhydrides $R \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} > O \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$ et les imides $R \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} > AzX \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$ la tendance du groupement carbonyle α à se combiner avec des radicaux basiques sera

---

[1]) Walker, Journ. Chem. Soc. **61**, p. 1089 et 1094.

[2]) Wegscheider. Monatsh. f. Chemie XVI, p. 125.

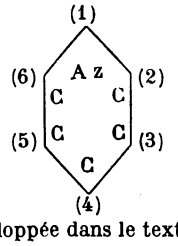
[3]) D'accord avec M. Wegscheider, l. c.p. 141.

plus grande que celle du carbonyle β. Lorsqu'on traite les anhydrides [1]) avec de l'ammoniaque, $\begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} > O \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$ se transformera donc [2]) en $\begin{matrix} -COAzH_2 & (\alpha) \\ -COOH & (\beta) \end{matrix}$. Une réaction analogue aura lieu en remplaçant l'ammoniaque par une amine. Et de même en chauffant les imides avec de la potasse, c'est le

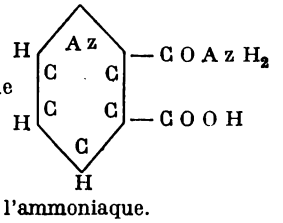
---

[1]) En traitant l'anhydride camphorique avec du méthylate de sodium on devrait s'attendre, d'après cette déduction, à la formation du sel $C_8H_{14} < \begin{matrix} COONa & (\alpha) \\ COOCH_3 & (\beta) \end{matrix}$. Or c'est au contraire le sel $C_8H_{14} < \begin{matrix} COOCH_3 & (\alpha) \\ COONa & (\beta) \end{matrix}$ qui semble se former. Car la conductibilité du mono-éther, correspondant au sel obtenu, est moindre que celle du mono-éther isomère (Walker, l. c.). Nous reviendrons sous peu sur ce sujet.

[2]) Les déterminations de la conductibilité électrique de plusieurs acides pyridine-dicarbonés par M. Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, p. 388) prouvent, que dans ces acides le groupe carboxyle, placé dans la position 2 du noyau pyridique, est le plus fort.



D'après l'hypothèse, développée dans le texte, on peut donc s'attendre à la formation de l'acide 2-quinoléinamique



en traitant l'anhydride quinoléique avec de l'ammoniaque.

Or, cette conclusion est d'accord avec les faits. M. Philips (Berichte **27**, p. 839) a préparé de la manière indiquée un acide quinoléinamique ; traité avec de l'hypobromite de potassium ce corps donne un acide aminopyridique $C_5H_3Az < \begin{matrix} AzH_2 \\ COOH \end{matrix}$ qui, à une température plus élevée perd de l'acide carbonique et donne une base $C_5H_4Az.AzH_2$, identique à la 2-aminopyridine, préparée suivant d'autres procédés par M. W. Marckwald (Berichte **26**, p. 2187) et M. H. Meyer (Monatsh. f. Chemie XV, p. 164).

groupe carbonyle α qui s'emparera de O K avec formation de
— C O O K (α)
— C O . A z H_2 ( )'

La formule de constitution de l'acide camphorique n'est pas connue avec certitude, de sorte que celle des acides camphoramiques ne peut pas encore être déterminée. Pour les acides hémipinamiques nous sommes dans des conditions plus favorables. Dans l'acide hémipinique

$$C_6H_2 \begin{cases} COOH & (1) \\ COOH & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

le groupement carboxyle (2) a probablement des propriétés acides plus fortes[1]) que le carboxyle (1). On devra donc donner aux acides hémipinamiques les formules

$$C_6H_2 \begin{cases} COOH & (1) \\ CO\,AzH_2 & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases} \qquad C_6H_2 \begin{cases} CO.AzH_2 & (1) \\ COOH & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

Acide α. Acide β.

Nous avons déjà à plusieurs reprises[2]) appelé l'attention sur des corps qui prennent naissance en traitant avec de l'oxychlorure de phosphore ou du chlorure d'acétyle des acides amidoïques $R<\begin{matrix} CO.AzHR_1 & (1) \\ COOH & (2) \end{matrix}$, c'est à dire des acides avec le groupement atomique

$$\begin{matrix} -C-CO.AzHR_1 \\ | \\ -COOH \end{matrix} \qquad (R_1 = CH_3, C_7H_7, \text{etc.}).$$

---

[1]) Wegscheider, l. c. p. 149.
[2]) Ce Recueil XII, p. 12 ; XIII, p. 93.

Avec le chlorure d'acétyle par exemple la réaction suivante a lieu (l'acide prenant la forme tautomérique $R\begin{matrix}-C-OH\\-COOH\end{matrix}$ $\begin{matrix}=AzR_1\\ \\ \end{matrix}$):

$$R\begin{matrix}-C-OH\\-COOH\end{matrix}\begin{matrix}=AzR_1\\ \\ \end{matrix} + CH_3.COCl = R\begin{matrix}-C\\-C\end{matrix}\begin{matrix}=AzR_1\\ >O\\ =O\end{matrix} .HCl + CH_3.COOH.$$

On obtient des chlorhydrates d'une catégorie de bases que nous avons nommées isoimides. Aux représentants de cette classe, déjà décrits, nous en joignons dans ce mémoire un autre, l'isoimide de l'acide β-camphorméthylamique[1]).

Les acides amidoïques $R\begin{matrix}-CO.AzH_2\\-COOH\end{matrix}$, résultant des précédents en remplaçant R_1 par H, donnent de même avec du chlorure d'acétyle des chlorhydrates d'isoimides :

$$R\begin{matrix}-C\\-C\end{matrix}\begin{matrix}=AzH\\ >O\\ =O\end{matrix} .HCl.$$

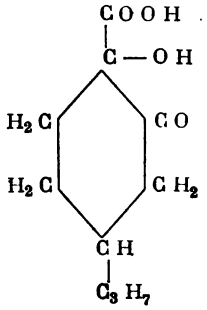
Nous n'avons cependant pas réussi à en isoler les bases. En traitant les sels avec des alcalis, une transposition intramoléculaire à lieu, $R\begin{matrix}-C\\-C\end{matrix}\begin{matrix}=AzH\\ >O\\ =O\end{matrix}$ se transforme en $R\begin{matrix}-CAz\\-COOH\end{matrix}$, et on obtient des acides cyanocarboxylés. Dans ce mémoire nous décrioons les acides de cette catégorie, que l'on peut préparer en traitant avec du chlorure d'acétyle les deux acides camphoramiques et les deux acides hémipinamiques[2]).

---

[1]) Voir ce Recueil XIII, p. 96.

[2]) En se servant de la même réaction on peut transformer l'acide phtalamique en acide o-cyanlobenzoïque ; le rendement s'élève à environ 50 p. 100 de la théorie dans les expériences les mieux réussies.

Nous tenons encore à ajouter la remarque suivante. Tandis qu'on envisage l'ordinaire l'acide camphorique comme un acide dicarboxylé, M. Friedel [1]) donne à ce corps la formule :



Quelques auteurs ont déjà fait voir, que cette formule ne saurait être juste, et plusieurs observations, décrites dans ce mémoire, confirment cette opinion. Ce sont surtout les corps, résultant de l'action du chlorure d'acétyle et de l'oxychlorure de phosphore sur les deux acides camphoramiques et sur les deux acides camphorméthylamiques qui, nous semble-t-il, ne peuvent pas être mis d'accord avec la formule de M. Friedel.

Acides camphoramiques et dérivés.

Acide α-camphoramique $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO.AzH_2 \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$. La préparation de cet acide, découvert par Laurent, a été décrite récemment par M.M. Auwers et Schnell [2]). Pour nous procurer les quantités assez considérables dont nous avions besoin pour nos recherches nous avons opéré de la manière suivante, différant tant soit peu du procédé de M.M. Auwers et Schnell. A 40 gr. d'anhydride camphorique [3]) on ajoute 400 gr. d'eau. A travers ce mélange qui se trouve dans un ballon

---

[1]) Dict. de Chimie (2me Suppl.), p. 881.

[2]) Berichte **26**, p. 1522.

[3]) Nous avons employé exclusivement l'acide camphorique ordinaire dextrogyre, fourni par la maison Kahlbaum de Berlin.

on dirige un courant de gaz ammoniaque, en chauffant au bain-marie et en agitant de temps en temps. L'anhydride dissous, on laisse la liqueur se refroidir. On n'arrête le courant d'ammoniaque que quand la réaction du liquide refroidi est fortement alcaline. Versé dans une capsule, celui-ci est abandonné au repos pendant 24 heures, puis on l'évapore en partie au bain-marie pour chasser la majeure partie de l'ammoniaque libre, et on ajoute à froid de l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide α-camphoramique. 40 gr. d'anhydride camphorique donnent 32 à 38 gr. de cet acide, d'un point de fusion de 155°—160°. Il est encore impur ; nous avons pu y démontrer la présence de quantités assez considérables d'acide β-camphoramique [1]). Pour purifier l'acide α, on peut le recristalliser dans l'eau, comme l'ont fait M.M. Auwers et Schnell. Dans les derniers temps M. P. H. van der Meulen a trouvé un procédé de purification, qu'il décrira sous peu. Notons seulement ici, qu'il se base sur la faculté de l'acide α-camphoramique de donner un chlorhydrate, quand on dirige un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution de l'acide dans de l'alcool méthylique ou éthylique. En le décomposant par de l'eau, le chlorhydrate fournit de l'acide α-camphoramique pur [2]). L'acide β-camphoramique ne donne pas de chlorhydrate.

---

[1]) Nous avons cru d'abord que l'acide α-camphoramique se transforme en acide β en chauffant sa solution dans un excès de soude caustique (voir le Procès Verbal de la séance de l'Académie Néerlandaise des Sciences du 27 Janvier 1894). Ce n'est que plus tard que nous avons trouvé que cet acide β se trouve déjà dans l'acide α-camphoramique brut.

[2]) L'acide camphoramique de M. M. Claisen et Manasse (Liebig's Annalen **274**, p. 71), obtenu de l'isonitrosocamphre, est l'acide α, ainsi que l'a démontré M. Noyes (American. Chem. Journ. **16**, p. 507). La transformation de $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C = Az(OH)\\ |\\ C = O\end{matrix}\right.$ sous l'influence de l'acide chlorhydrique aqueux s'accomplira de la même manière que nombre de réactions semblables, pour lesquelles nous avons les premiers donné une explication (ce Recueil IX, p. 33, 225). D'abord une réaction suivant l'équation

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C = Az(OH)\\ |\\ C = O\end{matrix}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH = Az(OH)\\ COOH\end{matrix}\right.$$

En acidulant une solution ammoniacale ou par le refroidissement d'une solution aqueuse l'acide α-camphoramique se dépose sous forme de tablettes, souvent hexagones. Il fond à 176°—177° ; bientôt des bulles de gaz commencent à se dégager. A chaud l'eau dissout des quantités assez considérables de l'acide. Il est peu soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme, facilement soluble dans l'acétone et les alcools méthylique et éthylique. En solution éthylalcoolique il dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Nous trouvâmes (pour une solution de 6 pour 100 environ) $[\alpha]_D = +45°$.

L'acide azotique transforme l'acide α-camphoramique en acide camphorique. Nous avons dissous l'acide amidoïque en 10 fois son poids d'acide azotique fumant, dissolution accompagnée d'un dégagement de gaz. Après que celui-ci eût cessé, le liquide fut chauffé encore quelque temps au bain-marie, puis on y ajouta environ son volume d'eau. Par le refroidissement l'acide camphorique se dépose ; son point de fusion et son pouvoir rotatoire coïncident avec ceux de l'acide camphorique dextrogyre ordinaire, que nous avons employé dans nos recherches.

Le sel d'argent de l'acide α-camphoramique se dépose en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution neutre concentrée de camphoramate d'ammonium. Dissous à chaud dans de l'eau, le sel d'argent se dépose par le refroidissement et devient bientôt cristallin.

0.2542 gr., séchés à 90°—100°, donnèrent 0.0886 gr. Ag.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14}<^{CO.AzH_2}_{COOAg}$.
Ag	34.9	35.2

Le sel de cuivre forme de petites sphères qui se déposent peu à peu en ajoutant du sulfate de cuivre à une solution diluée

---

aura lieu. Par une migration intramoléculaire ce produit devient $C_8H_{14}<^{C=AzH\,(OH)}_{COOH}$ et $C_8H_{14}<^{CO.AzH_2}_{COOH}$. Le groupe méthylène du camphre correspond donc au groupe $CO.AzH_2$ dans l'acide α-camphoramique.

de camphoramate d'ammonium. Séché à l'air, le sel contient quatre molécules d'eau, qu'il perd à 90°—100°.

0.5740 gr. de sel, séchés à l'air, perdirent en poids 0.074 gr., en les chauffant à 90°—100°.

	Trouvé	Calculé p. $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\COO\end{matrix}.AzH_2\right)_2Cu + 4H_2O$
$4H_2O$	12.9	13.6

0.2642 gr. du sel anhydre donnèrent 0.0444 gr. Cu O.

	Trouvé	Calculé p. $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\COO\end{matrix}.AzH_2\right)_2Cu$
Cu	13.4	13.8

Chlorhydrate de l'a-camphorisoimide

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=AzH & (\alpha)\\ >O & \\ C=O & (\beta)\end{matrix}\right. .HCl$$

En chauffant l'acide α-camphoramique avec quatre fois son poids de chlorure d'acétyle au bain-marie, il se dissout d'abord; bientôt le chlorhydrate de l'α-camphorisoimide se dépose. Après le refroidissement on sépare ce sel par filtration, et on le lave avec du sulfure de carbone. Il est très instable. L'eau le dissout d'abord; au bout de quelques instants de l'acide α-camphoramique se dépose. Cette transformation en acide amidoïque s'opère déjà assez vite en exposant le sel à l'air humide. Lorsqu'on ajoute du chlorure aurique à la solution aqueuse du chlorhydrate, avant que l'isoimide ait eu le temps de se transformer, un chloraurate se dépose. Celui-ci est cristallin, coloré en jaune en tube capillaire il fond à 120°—130°. Séché à 65° sa composition correspond à la formule

$$C_8H_{14}.C_2O_2.AzH.HCl + AuCl_3.$$

0.4923 gr. donnèrent 0.1824 gr. Au.

	Trouvé	Calculé.
Au	37.1	37.9.

Acide cyanolauronique $C_8H_{14}<\begin{matrix}CAz & (\alpha)\\ COOH & (\beta)\end{matrix}$. Quand on tâche d'isoler l'isoimide en décomposant le chlorhydrate avec

de la potasse ou de l'ammoniaque aqueuse, elle se transforme en acide cyanolauronique [1]) :

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C = AzH.HCl \\ > O \\ C = O \end{array}\right. + 2\,AzH_3 =$$

$$AzH_4Cl + C_8H_{14}<\begin{array}{l} CAz \\ COOAzH_4 \end{array}.$$

Nous avons opéré de la manière suivante. Le chlorhydrate (qu'on débarrasse du sulfure de carbone en le laissant séjourner peu de temps dans de l'air sec) est introduit par petites portions dans de l'ammoniaque aqueuse (de 12 p. 100 environ), en ayant soin d'éviter un échauffement du liquide. Le sel se dissout pour la majeure partie ; après filtration on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès. L'acide cyanolauronique qui se dépose (environ la moitié du poids de l'acide α-camphoramique employé) est purifié en le recristallisant dans de l'eau bouillante. Il se dépose à l'état de prismes orthorhombiques ; facettes observées : ∞ P, ∞ P $\bar{\infty}$, ∞ P $\breve{\infty}$ [2]). Il est soluble dans les carbonates alcalins.

0.2102 gr. séchés à 90°—100°, donnèrent 0.1570 gr. H_2O et 0.5093 gr. CO_2
0.3915 gr. donnèrent 26 c. c. d'azote à 11° et sous une pression de 758 m. m.

	Trouvé		Calculé pour $C_8H_{14}<\begin{array}{l} CAz \\ COOH \end{array}$
C	66.1	—	55.3
H	8.3	—	8.3
Az	—	7.9	7.7

[1]) Ce nom a été employé par nous pour la première fois dans une communication faite à l'Académie Néerlandaise des Sciences (Procès-Verbal de la séance du 28 Janvier 1893). Il a été choisi pour rappeler la connexion qui nous semblait alors probable entre notre acide et l'acide lauronolique $C_8H_{13}.COOH$ de M. Woringer (Liebig's Annalen **227**, p. 6). Les travaux récents de M. Noyes (American Chem. Journ. **16**, p. 508, **17**, p. 433) ont fait voir que ces rapports n'existent probablement pas. Il ne semble pas opportun cependant de donner déjà maintenant un autre nom à notre acide (voir aussi Noyes, American Chem. Journ. **16**, p. 500).

[2]) Nous devons ces données à la bienveillance de M. Behrens de Delft, auquel nous adressons tous nos remerciements.

L'acide cyanolauronique est peu sensible à la chaleur. En tube capillaire il fond à 151°—152° sans décomposition. Une distillation rapide ne le change pas. Ce n'est qu'en le tenant en ébullition pendant quelque temps qu'il se transforme en camphorimide :

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CAz\\COOH\end{matrix} = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}> AzH.$$

C'est la réaction de Gautier :

$$CH_3.CAz + CH_3.COOH = \begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}> AzH,$$

s'accomplissant par transposition intramoléculaire.

Par ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré le groupement CAz de l'acide cyanolauronique est saponifié ; on obtient de l'acide camphorique.

L'acide cyanolauronique est dextrogyre ; en solution alcoolique (de 6 p. 100 environ) nous trouvâmes $[\alpha]_D = + 67°30'$.

Le sel d'argent de l'acide cyanolauronique est précipité en ajoutant de l'azotate d'argent à la solution neutre de l'acide dans de l'ammoniaque aqueuse diluée. Le sel se dépose à l'état cristallin par le refroidissement de sa solution aqueuse chaude. Il est peu sensible à la lumière.

0.4113 gr., séchés de 90°—100°, donnèrent 0.1829 gr. H_2O et 0.6196 gr. CO_2.

0.4993 gr. donnèrent 20 c. c. d'azote à 6° et sous une pression de 761 m. m.

0.3086 gr. donnèrent 0.1156 gr. Ag.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CAz\\COOAg\end{matrix}$
C	41.1	41.7
H	4.9	4.9
Az	4.9	4.9
Ag	37.5	37.5

L'éther méthylique fut obtenu en chauffant à 70° pendant quelques heures en tube scellé le sel d'argent avec de l'iodure de méthyle. L'éther méthylique fut séparé de l'iodure d'argent formé en ajoutant du chloroforme. Le résidu, obtenu après évaporation de celui-ci, ne se figea qu'après un séjour prolongé

sur de l'acide sulfurique. Il fut dissous dans de l'alcool précipité par de l'eau. Séché sur de l'acide sulfurique son point de fusion se trouvait à 40°—42°.

0.3921 gr. donnèrent $22^{3}/_{4}$ c. c. d'azote à 6° et sous une pression de 764 m. m.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14}<^{CAz}_{COOCH_3}$.
Az	7.1	7.2

L'éther éthylique fut préparé comme le dérivé méthylique. Par évaporation spontanée il se dépose de sa solution dans un mélange d'acétone et d'eau à l'état de cristaux, fondant à 24°—27°.

0.1609 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.1304 gr. H_2O et 0.4033 gr. CO_2.
0.3751 gr. donnèrent 21 c. c. d'azote à 8° et sous une pression de 764 m. m.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14}<^{CAz}_{COOC_2H_5}$.
C	68.4	68.9
H	9.0	9.1
Az	6.8	6.7

Lorsqu'on traite l'acide cyanolauronique avec du sodium en solution alcoolique, le groupe CAz est transformé en $CH_2 . AzH_2$. L'acide (2 gr.) fut dissous dans de l'alcool éthylique absolu (20 gr.); au liquide bouillant on ajouta peu à peu le sodium (4 gr.). Après dissolution de celui-ci la liqueur fut diluée avec de l'eau, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, évaporée en partie au bain-marie et puis filtrée. Le tétrachlorure de platine précipite de cette solution un chloroplatinate qu'on purifie par cristallisation dans de l'alcool (auquel on ajoute un peu de tétrachlorure de platine). On obtient des lamelles, ne fondant pas encore à 270°. Séchées à 90°—100°, leur composition répond à la formule

$$\left(C_8H_{14}<^{CH_2 . AzH_2}_{COOH}\right)_2 . H_2PtCl_6.$$

0.4369 gr. donnèrent 0.2081 gr. H_2O et 0.4917 gr. CO_2.
0.7475 gr. donnèrent 23 c. c. d'azote à $11^1/_2$° et sous une pression de 745 m. m.
0.3475 gr. donnèrent 0.0875 gr. de Pt.

	Trouvé	Calculé
C	30.7	30.8
H	5.3	5.1
Az	3.6	3.6
Pt	25.2	25.—

Acide β-camphoramique $C_8H_{14}<\begin{matrix}COOH & (\alpha)\\ CO.AzH_2 & (\beta)\end{matrix}$. On prépare cet acide, découvert en même temps par M. W. A. Noyes et par nous (voir p. 241), en traitant à chaud l'imide camphorique avec de la soude caustique. On chauffe l'imide (1 partie) au bain-marie pendant quelque temps avec une lessive de soude de 8 p. 100 (10 p.). Par le refroidissement le β-camphoramate de sodium se dépose, que l'on décompose avec de l'acide chlorhydrique. L'acide β-camphoramique est purifié par cristallisation dans de l'eau bouillante. La camphorimide donne environ la moitié de son poids en acide β; il se forme en même temps un peu de l'acide α [1]).

L'acide β-camphoramique forme des prismes ou des lamelles oblongues, souvent rectangulaires, très caractéristiques. Il fond à 180°—181°; bientôt un dégagement de gaz a lieu. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, difficilement soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole (d'un point d'ébullition au-dessous de 100)°. L'eau le dissout facilement à chaud, difficilement à froid.

0.3135 gr. séchés à 95°, donnèrent 0.2415 gr. H_2O et 0.699 gr. CO_2.
0.4101 gr. donnèrent $24^1/_2$ c. c. d'azote à 16° et sous une pression de 752 m. m.

	Trouvé	Calculé
C	60.8	60.3
H	8.6	8.5
Az	6.9	7.—

L'acide β-camphoramique est dextrogyre; en solution alcoolique (de 6 p. 100 environ) on a $[\alpha]_D = +60°$. Lorsqu'on

[1]) Voir aussi Noyes, American Chem. Journ. **16**, p. 503.

le traite avec de l'acide azotique de la manière décrite pour l'acide α, il se transforme en acide camphorique droit ordinaire.

Le *β-camphoramate de sodium* est peu soluble dans de la soude caustique. Il se dépose en tablettes que nous avons lavées avec de l'alcool, puis avec de l'éther, et que nous avons séchées d'abord sur de l'acide sulfurique et chauffées ensuite de 95°—100°. L'analyse a fourni les nombres suivants, correspondant à la formule

$$C_8 H_{14} < \begin{matrix} COONa \\ CO.AzH_2 \end{matrix}.$$

0.3938 gr. donnèrent $20^1/_4$ c.c. d'azote à 13°, et sous une pression de 765 m. m.

0.4173 gr. donnèrent 0.1359 gr. de Na_2SO_4.

	Trouvé	Calculé
Az	6.1	6.3
Na	10.6	10.4

Chlorhydrate de la β-camphorisoimide

$$C_8 H_{14} < \begin{matrix} C = O & (\alpha) \\ > O & \\ C = AzH & (\beta) \end{matrix} . HCl$$

. On prépare le chlorhydrate de cette isoimide de la manière décrite pour l'isomère α. Il est aussi peu stable que celui-ci. Son *chloraurate* est un précipité jaune, cristallin sous le microscope, dont la composition correspond à peu près à la formule

$$C_8 H_{14} . C_2 O_2 . AzH . HCl + AuCl_3.$$

0.6269 gr., séchés d'abord dans le vide sur de l'acide sulfurique, puis à 65°, donnèrent 0.2315 gr. Au.

	Trouvé	Calculé
Au	36.9	37.9

Acide dihydro-cyano-campholytique[1]) $C_8 G_{14} < \begin{matrix} COOH & (\alpha) \\ CAz & (\beta) \end{matrix}$.

[1]) Comme M. W. A. Noyes l'a démontré (American Chem. Journ. **16**, p. 307 et 500 ; **17**, p. 421), l'acide β-camphoramique dérive de l'acide campholytique de M. Walker. C'est un acide dihydrocampholytique, dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe $CO.AzH_2$. Nous adoptons la nomenclature de M. Noyes, en donnant le nom d'acide dihydro-cyano-campholytique à l'acide dont il est question dans le texte.

Ce corps est obtenu en traitant le chlorhydrate de la β-camphorisoimide avec de l'ammoniaque aqueuse ; on opère de la manière décrite pour l'acide cyanolauronique. Dissous dans l'eau bouillante l'acide dihydro-cyano-campholytique se dépose par le refroidissement en lamelles monocliniques, très biréfringentes [1]). Il se dissout dans les carbonates alcalins ; son point de fusion se trouve de 109°—111°. Il est dextrogyre ; en solution alcoolique (de 6. p. 100 environ) nous trouvâmes $[\alpha]_D = + 18° 12'$.

0.1257 gr., séchés de 90°—100°, donnèrent 0.0994 gr. H_2O et 0.3044 gr. CO_2.
0.3225 gr. donnèrent 21 c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 758 m.m.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14}<^{COOH}_{CAz}$
C	66.—	66.3
H	8.8	8.3
Az	7.7	7.7

Acide α-camphorméthylamique $C_8H_{14}<^{OC.AzH.CH_3(\alpha)}_{COOH\ (\beta)}$.

La préparation de cet acide, par dissolution de l'anhydride camphorique dans de la méthylamine aqueuse, a déjà été décrite par M. M. Auwers et Schnell [2]). Lorsqu'on traite cet acide avec du chlorure d'acétyle ou de l'oxychlorure de phosphore, il se transforme en α-camphorméthylisoimide, décrite par nous dans un mémoire antérieur [3]). Nous avons trouvé depuis que celle-ci forme un *chloraurate* qu'on prépare comme les sels analogues, décrits dans ce mémoire. Les premières parties du sel, qui se déposent, sont plus ou moins résineuses ; après on obtient un sel jaune, cristallin sous le microscope. Séché dans le vide sur de l'acide sulfurique, il ne s'altère pas à 100° ; sa composition correspond à la formule

$$C_8H_{14}.C_2O_2.AzCH_3.HCl + AuCl_3.$$

0.4894 gr. donnèrent 0.1551 gr. H_2O et 0.4331 gr. CO_2.
0.4104 gr. donnèrent 0.1492 gr. Au.

	Trouvé	Calculé
C	24.1	24.7
H	3.5	3.4
Au	36.4	36.9

[1]) M. Behrens a bien voulu nous fournir ces données.
[2]) l. c.
[3]) Ce Recueil XII, p. 15.

Acide β-camphorméthylamique $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO.AzH.CH_3 & (\alpha) \\ COOH & (\beta) \end{matrix}$

On obtient cet acide en traitant la camphorméthylimide[1]) (5 gr.) au bain-marie avec 100 c. c. de soude caustique de 8 p. 100 ; peu à peu l'imide se dissout. En ajoutant à la solution refroidie un excès d'acide chlorhydrique, l'acide β-camphorméthylamiques brut se dépose. On le purifie en le dissolvant à froid dans de l'acétone (qui laisse indissoute des quantités assez considérables de l'acide α), en évaporant la solution et en cristallisant le résidu dans de l'eau bouillante. Le rendement en acide pur s'élève à environ 55 pour 100 de la théorie.

L'acide se dépose de sa solution aqueuse chaude en tablettes oblongues qui, séchées à l'air, contiennent une molécule d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 80°.

0.2979 gr., séchés à 80°, perdirent 0.0222 gr. H_2O.

	Trouvé	Calculé p. $C_{11}H_{19}AzO_3 + H_2O$.
H_2O	7.5	7.8

L'acide fond à 177°—178° ; bientôt des bulles de gaz démontrent une décomposition. L'acide est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, assez soluble dans le chloroforme, peu soluble dans le benzène et très peu soluble dans l'éther. A chaud l'eau le dissout assez facilement.

0.2086 gr., séchés de 90°—100°, donnèrent 0.1631 gr. H_2O et 0.4729 gr. CO_2.

0.4541 gr. donnèrent 25 c. c. d'azote à 9° et sous une pression de 755 m. m.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14} < \begin{matrix} COOH \\ CO.AzH.CH_3 \end{matrix}$
C	61.8	62.—
H	8.7	8.9
Az	6.6	6.6

β-Camphorméthylisoimide $C_8H_{14} \left\langle \begin{matrix} C=O & (\alpha) \\ > O & \\ C=AzCH_3 & (\beta) \end{matrix} \right.$. Pour la préparation de ce corps on chauffe l'acide β-camphorméthylamique (1 p.) avec de l'oxychlorure de phosphore (2 p.) pendant une heure de 60°—65° (l'emploi du chlorure d'acétyle

[1]) Ce Recueil XII, p. 13.

donne des résultats moins satisfaisants). L'acide se dissout; peu de gaz chlorhydrique se dégage. Après le refroidissement on ajoute au liquide du sulfure de carbone (séché sur du chlorure de calcium). Un précipité huileux se sépare, le chlorhydrate encore impur de l'isoimide, qu'on traite de la manière décrite antérieurement[1]). On ajoute au précipité de l'éther anhydre et puis de la soude en excès, en agitant en même temps. Après l'évaporation de l'éther on obtient l'isoimide brute (0.4 p. environ). Pour la purifier nous l'avons transformée en chlorhydrate, en dirigeant à travers sa solution dans de l'éther anhydre un courant d'acide chlorhydrique sec. Au chlorhydrate qui se dépose on ajoute de nouveau de l'éther et de la soude et on évapore la solution éthérée. Pour l'analyse l'isoimide fut encore dissoute à froid dans de l'éther de pétrole (d'un point d'ébullition peu élevé) qui, par évaporation spontanée dans le vide sur de l'acide sulfurique, dépose la base en belles aiguilles plates, dont le point de fusion fut trouvé de 85°—86$^1/_2$°.

0.1822 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.1478 gr. H_2O et 0.4508 gr. CO_2.

0.3888 gr. donnèrent 22$^7/_8$ c. c. d'azote à 9$^1/_2$° et sous une pression de 770 m. m

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=O\\ >O\\ C=AzCH_3\end{matrix}\right.$
C	67.5	67.7
H	9.—	8.7
Az	7.2	7.2

La β-camphorméthylisoimide se dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué; bientôt cependant elle fixe une molécule d'eau, et donne de l'acide β-camphorméthylamique qui se dépose. Tandis que les autres isoimides que nous avons préparées se transforment facilement par la chaleur en imides ordinaires, la β-camphorméthylisoimide ne se décompose que peu quand on la distille. Le point d'ébullition [2]) se trouve de 255°—258° (non corrigé) sous pression ordinaire.

---

[1]) Ce Recueil XII, p. 15; XIII, p. 93.

[2]) La camphorméthylimide ordinaire bout à 270° (Ce Recueil XII, p. 13).

Le *chloraurate*, obtenu de la même manière que les autres chloraurates décrits dans ce mémoire, est un précipité jaune.

0.4036 gr., séchés de 90°—100°, donnèrent 0.1475 gr. Au.
0.7998 gr. donnèrent 18 c. c. d'azote à 8° et sous une pression de 743 m. m.

	Trouvé	Calculé p. $C_8 H_{14} . C_2 O_2 . A z C H_3 . H C l + Au Cl_3$
Au	36.5	36.9
Az	2.7	2.6

Acides hémipinamiques et dérivés.

Acide α-hémipinamique[1] $C_6 H_2 \begin{cases} COOH & (1) \\ CO . Az H_2 & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$. Lorsqu'on chauffe doucement au bain-marie de l'anhydride hémipinique (15 gr.) avec de l'ammoniaque aqueuse de 6. p. 100 (60 c. c.), en agitant de temps en temps, l'anhydride se dissout presque totalement. La solution contient l'acide α-hémipinamique et un peu d'acide β-hémipinamique ; en ajoutant de l'acide chlorhydrique on obtient d'abord une cristallisation de l'acide α; par le repos le liquide dépose ensuite un mélange des deux acides, dont un peut aisément séparer l'acide β (voir plus tard). En employant la quantité nommée d'anhydride on obtient environ 12 gr. d'acide *a* et 2 $^1/_2$ gr. d'acide β.

On purifie l'acide *a*-hémipinamique en le dissolvant dans de l'ammoniaque et en le précipitant par de l'acide chlorhydrique. Séché à l'air, l'acide contient deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd à 80° ou par un séjour prolongé sur de l'acide sulfurique.

0.3004 gr. perdirent à 80° 0.0418 gr. $H_2 O$.

	Trouvé	Calculé p. $C_{10} H_{11} A z O_5 + 2 H_2 O$.
$2 H_2 O$	13.9	13.8

---

[1]) Pour la position du groupe amido voir p. 256.

La formule de l'acide anhydre correspond à la formule $C_6H_2(COOH)(CO.AzH_2)(OCH_3)(OCH_3)$.

0.2001 gr. donnèrent 0.0987 gr. H_2O et 0.3940 gr. CO_2.
0.3751 gr. donnèrent 19 c. c. d'azote à $6^1/_2°$ et sous une pression de 754 m. m.

	Trouvé	Calculé
C	53.7	53.3
H	5.5	4.9
Az	6.1	6.2

L'acide α-hémipinamique forme des aiguilles plates. En tube capillaire l'acide anhydre fond de 160°—162° en se décomposant; l'imide hémipinique formée se fige et fond à environ 220°. L'acide est assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone, très peu soluble dans le benzène et l'éther. L'eau chaude le dissout avec transformation en imide.

Le sel d'argent de l'acide α-hémipinamique se dépose, quand on ajoute de l'azotate d'argent à la solution neutre de l'acide dans de l'ammoniaque aqueuse. Il forme un précipité cristallin, incolore.

0.4075 gr., séchés à 95°, donnèrent 0.1340 gr. Ag.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_8O_2 < \begin{matrix} CO.AzH_2 \\ COOAg \end{matrix}$.
Ag	32.9	32.5

Acide (2) *cyano-* (3 . 4) *diméthoxy-* (1) *benzoïque*

$C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} COOH & (1) \\ CAz & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix} \right.$. La préparation de cet acide est tout-à-fait analogue à celle de l'acide cyanolauronique (voir p. 249). Observons seulement qu'on fait bien de ne chauffer l'acide α-hémipinamique (2 p.) avec le chlorure d'acétyle (10 p.) que pendant 5 minutes environ dans un bain-marie de 55°—60°. D'abord l'acide amidoïque se dissout; bientôt après le chlorhydrate de l'isoimide se dépose. On ajoute alors du sulfure et on filtre après une demi-heure. Ainsi que tous les chlorhydrates des isoimides, celui-ci est très instable à l'air; après avoir séjourné peu de temps sur de l'acide sulfurique on le dissout dans un excès d'ammoniaque aqueuse de 10 p. 100,

en ayant soin d'éviter un échauffement. En ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique étendu l'acide diméthoxycyanobenzoïque (1 p. environ) se dépose. On le purifie en le dissolvant dans du carbonate de potassium aqueux, en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique et en cristallisant le précipité dans de l'alcool.

L'acide forme des aiguilles, dont le point de fusion se trouve à 207°—208°. Par l'ébullition une partie de l'acide perd sa solubilité dans les carbonates alcalins, probablement en se transformant en hémipinimide.

Nous trouvâmes à l'analyse :

0.3062 gr. séchés à 90°, donnèrent 0.1186 gr. H_2O et 0.6457 gr. CO_2.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_8O_2 < {CAz \atop COOH}$
C	57.5	58.—
H	4.3	4.3

L'acide semble être instable à l'air et se transformer, en fixant une molécule d'eau, en acide amidoïque.

Acide β-hémipinamique[1]) $C_6H_2 < {CO.AzH_2 (1) \atop COOH (2) \atop OCH_3 (3) \atop OCH_3 (4)}$. On le prépare comme les autres acides β. L'imide hémipinique (4 gr.) est dissoute à froid dans de la soude caustique (16 c. c. de 10 p. 100) ; après 16 heures environ on dirige à travers le liquide un courant d'acide carbonique pour précipiter l'imide non transformée, on filtre et on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique ; l'acide β-hémipinamique (2 gr.) qui se dépose est filtré et lavé avec de l'eau. Séché à l'air il contient une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 70°—80° ou en le lavant avec de l'acétone.

0.5040 gr. séchés à l'air, perdirent de 70°—80° 0,0380 gr. H_2O.

	Trouvé	Calculé p. $C_{10}H_{11}AzO_5 + H_2O$
1 H_2O	7.5	7.4

Voici les analyses de l'acide anhydre :

---

[1]) Pour la position du groupe amido voir p. 256.

0.3235 gr. donnèrent 0.1418 gr. H_2O et 0.6320 gr. CO_2.
0.3969 gr. donnèrent 21 c. c. d'azote à 16° et sous une pression de 762 m. m.

	Trouvé	Calculé p. $C_{10}H_{11}AzO_5$.
C	53.3	53.3
H	4.9	4.9
Az	6.2	6.2

L'acide séché fond à 142° ; bientôt il se fige en se décomposant et en se transformant en imide. Il forme des tablettes, le plus souvent hexagones. Il est peu stable ; l'eau bouillante le transforme en imide.

Comme il vient d'être dit (voir p. 255), il se forme aussi un peu d'acide β-hémipinamique en dissolvant l'anhydride hémipinique dans de l'ammoniaque. On peut aisément séparer l'acide β du mélange des acides α et β, obtenu de la manière décrite et dans lequel le dernier prédomine, en le dissolvant dans de l'ammoniaque, et en ajoutant au liquide de l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide β.

Le sel d'argent de l'acide β-hémipinamique se précipite, quand on ajoute de l'azotate d'argent à la solution neutre de l'acide dans de l'ammoniaque caustique. Il cristallise en aiguilles incolores, assez stables à la lumière. Dissoutes dans de l'eau bouillante, elles se déposent de nouveau en ajoutant de l'alcool.

0.4995 gr. séchés de 90°—100°, donnèrent 18 c. c. d'azote à 13° et sous une pression de 765 m. m.
0.3515 gr. donnèrent 0.114 gr. Ag.

	Trouvé	Calculé p. $C_8H_8O_2 < \begin{matrix} COOAg \\ CO.AzH_2 \end{matrix}$.
Az	4.3	4.2
Ag	32.4	32.5

Acide (1) *cyano-* (3 . 4) *diméthoxy-* (2) *benzoïque*

$C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} CAz & (1) \\ COOH & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix} \right.$. On le prépare et on le purifie comme son isomère (voir p. 259). Il forme des aiguilles fines qui, séchées à l'air, contiennent deux molécules d'eau de cristallisation. Sur de l'acide sulfurique l'acide devient anhydre.

1.0488 gr., séchés à l'air, perdirent sur de l'acide sulfurique 0.1477 gr. H_2O.

	Trouvé	Calculé p. $C_{10}H_9AzO_4 + 2H_2O$.
$2H_2O$	14.1	14.8

La composition de l'acide anhydre correspond à la formule.

$$C_8H_8O_2 > \begin{matrix} COOH. \\ CAz \end{matrix}$$

0.3005 gr. donnèrent 0.1143 gr. H_2O et 0.6335 gr. CO_2.

	Trouvé	Calculé
C	57.5	58.—
H	4.2	4.3

L'acide anhydre fond à 81°—82° ; le liquide se fige bientôt et se transforme en hémipinimide.

A l'air l'acide est peu stable ; il se transforme probablement en acide β-hémipinamique.

En terminant, nous remercions M.M. van Breukeleveen et van der Meulen du dévouement, avec lequel ils nous ont assistés dans ces recherches.

Delft
Amsterdam } Septembre 1895.

EXTRAITS.

Sur la localisation, le transport et le rôle de l'acide cyanhydrique dans le Pangium edule Reinw.[1]),

PAR *M.* M. TREUB.

L'étude phyto-psysiologique, dont nous allons communiquer quelques résultats intéressants au point de vue chimique, a été entreprise sur la demande de M. Greshoff [2]) qui avait constaté la présence de quantités quelquefois très grandes d'acide cyanhydrique dans le Pangium edule.

M. Treub avance un certain nombre d'arguments en faveur de l'hypothèse posée par lui dès le début de ses recherches, à savoir : que l'acide cyanhydrique joue un certain rôle dans l'alimentation du Pangium. D'une série de ses observations il résulte : que l'acide cyanhydrique n'est pas un produit nécessaire des transformations chimiques que subit la matière albuminoïde, mise en réserve, lorsqu'elle va être utilisée par la plante. Au contraire, l'acide cyanhydrique dans le Pangium est une substance au dépens de laquelle se forme ultérieurement de la matière albuminoïde.

Il démontre par des expériences : 1°. que la formation de l'acide cyanhydrique dans les feuilles du Pangium ne dépend pas de l'influence directe de la lumière ; 2°. qu'il y a une certaine relation entre la production de l'acide cyanhydrique et l'assimilation du carbone. Recherchant si cette relation

[1]) Annales du Jardin Botanique de Buitenzorg Vol. XIII, p. 1—89.
[2]) ibid. T. VII et T. IX.

est directe ou indirecte, il arrive à la conclusion que : 1°. la présence d'hydrates de carbone est une condition sine qua non pour la formation de l'acide cyanhydrique dans le Pangium; 2°. que la présence de substances inorganiques, amenées du sol par la sève ascendante, constitue la seconde condition de laquelle dépend la formation de l'acide cyanhydrique dans les feuilles. Ces substances inorganiques semblent être des nitrates.

Quant aux hydrates de carbone, M. Treub savait par les recherches de M. Greshoff que l'acide cyanhydrique, s'il ne se trouve pas entièrement libre dans le Pangium, n'y est tout au plus uni à une autre substance que d'une manière très instable, et M. Greshoff avait déjà signalé la présence en quantité d'une substance réductrice, considérée par lui probablement comme un sucre. M. Kramers a examiné cette question de plus près, spécialement pour les feuilles, et lui a fourni les détails suivants.

„Les feuilles (de Pangium) sont traitées par l'alcool dans un appareil à extraction Soxhlet. La solution alcoolique est concentrée au bain-marie, filtrée et additionnée d'oxyde de plomb jusqu'à neutralisation. On évapore ensuite le liquide au bain-marie avec du noir animal pulvérisé ; le résidu est repris par l'alcool de 92°."

„Après avoir chassé l'alcool par distillation, on obtient un sirop réduisant la liqueur de Fehling et qui, chauffé avec de la phénylhydrazine en présence d'un excès d'acide acétique, donne les aiguilles microscopiques de phénylglucosazone. Par conséquent le sirop contient un sucre réducteur, probablement du dextrose ou du lévulose."

Partout où il se forme de l'acide cyanhydrique dans le Pangium on constate, dans les mêmes tissus, la présence de la substance réductrice ; c'est pourquoi M. Treub émet l'hypothèse, que c'est ce sucre réducteur qui constitue le composé non-azoté nécessaire à la formation de l'acide cyanhydrique dans les feuilles du Pangium.

A la fin de son travail il résume ses observations en ces termes : „dans le Pangium edule l'acide cyanhydrique est le premier produit reconnaissable de l'assimilation de l'azote," et il ajoute quelques considérations théoriques.

D'abord il se pose la question, si l'acide cyanhydrique ne pourrait pas être, non seulement le premier produit *reconnaissable* de l'assimilation de l'azote, mais, en même tempes, le premier composé organique azoté *qui se forme* dans cette assimilation. Il lui semble que cette hypothèse ne rencontrera pas, à priori, d'objections au point de vue chimique, et ne sera pas non plus inadmissible au point de vue physiologique. Il cite en faveur de son opinion le fait, que dans l'action de l'acide azotique sur les hydrates de carbone il se forme souvent de l'acide cyanhydrique[1]), et le travail de M. Louis Henry sur l'oxydation spontanée de l'acide nitrolactique [2]). La composition très simple de l'acide cyanhydrique et la facilité avec laquelle il donne des composés complexes lui semblent des conditions nécessaires qui peuvent le faire considérer comme point de départ d'une synthèse, aboutissant à la formation de matières albuminoïdes. Il cite le travail de M. Kiliani [3]) sur la cyanhydrine du fructose, et insiste sur la possibilité qu'un tel corps pourrait contribuer à la formation d'amides, corps qui ont une grande importance en physiologie végétale comme substances plastiques de matières albuminoïdes.

Il rappelle que déjà d'autres avant lui ont entrevu la possibilité d'un tel rôle de l'acide cyanhydrique, p. e. M. Pflüger et M. Gautier [4]). Enfin pour répondre à l'objection que, si l'acide cyanhydrique servait en effet de point de départ à la synthèse des matières albuminoïdes, il devrait être beaucoup plus répandu dans le monde végétal, il énumère quelques familles très différentes dans lesquelles on l'a constaté, p. e. celle des Amygdalées, des Asclèpiadées, des Bixacées, des Tiliacées, des Sapotacées, des Sapindacées, des Papilionacées, des Convolvulacées, des Euphorbiacées, des Linacées et des Aroidées, et renvoie aux travaux de M. Kobert [5]), de

---

[1]) Tollens. Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Breslau 1888, p. 129. et Burls, Evans et Desch dans Chem. News 1893, p. 67 et 75.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. XII, p. 1837.

[3]) Ber. d. d. ch. Ges. XVIII, p. 3066 et XIX, p. 221.

[4]) Nouvaux éléments de physiologie humaine par Beaunis. Paris, Baillière. p. 161 et 165.

[5]) Lehrbuch der Intoxikationen. 1893.

M. Greshoff et de M. van Romburgh [1]) pour compléter la liste.

En outre il demande s'il ne se pourrait pas qu'en effet l'acide cyanhydrique fût, dans un très grand nombre de plantes, le premier corps qui prît naissance à la suite de l'assimilation de l'azote, mais que chez la grande majorité d'entre elles la synthèse continue immédiatement sa marche, pour ne s'arrêter, temporairement, qu'à un composé dans lequel le groupement C Az H est trop intimement lié déjà à d'autres groupements, pour qu'il puisse être reconnu à l'aide de nos réactifs. C'est à la chimie de fournir des renseignements sur la nature possible de pareils composés qui pourraient prendre naissance dans les conditions réalisées dans la plante.

Pour démontrer la présence de l'acide cyanhydrique M. Treub a employé la production du bleu de Prusse. Il traite ses objets d'abord à froid *un instant* avec une solution de potasse caustique. Cette solution est obtenue en mélangeant 20 vol. d'une lessive potassique de 20 p. 100 avec 80 vol. d'alcool de 90 p. 100. Puis il transporte les objets dans une solution ferroso-ferrique bouillante et les y laisse pendant 2—5 minutes. Cette seconde solution est obtenue en dissolvant 2,5 p. de sulfate ferreux cristallisé dans 100 p. d'eau, et en y ajoutant 1 p. 100 d'une solution de chlorure ferrique, préparée selon la Pharmacopée Néerlandaise. Enfin il plonge les objets dans un liquide froid, contenant 20 p. 100 d'acide chlorhydrique, et les y laisse pendant 5 minutes.

A. P. N. F.

---

[1]) Rapports annuels sur le Jardin Botanique de Buitenzorg, 1892 et 1893.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Étude de corps dérivés des acides tartrique et parapyruvique (Suite, Sixième Memoire),

PAR *M.* E. MULDER.

Le produit dit soluble et celui dit insoluble (formés dans la réaction du chlorure d'éthyle sur du disodium-tartrate d'éthyle), donnent en solution aqueuse avec de l'eau de baryte en excès un corps barytique qui est décomposé par de l'acide acétique dilué dans le corps dit cristallin, et dans un autre corps, dit en lamelles. Le corps barytique cristallin est pour la plus grande partie de l'oxalate de barium (voir plus tard). Pour ce qui concerne le corps dit en lamelles, il est assez difficile à déchiffrer, parce qu'on ne pouvait disposer que d'une quantité relativement restreinte ; en outre l'étude de ce corps exige un temps bien long. Mais pour la connaissance de la réaction première celle du corps en lamelles est de haut intérêt, sinon absolument indispensable. Dans ce qui suit, on traitera entre autres de ce corps en lamelles, qui peut être déduit tant du produit soluble que du produit insoluble. Par suite de cette étude, on peut se rendre compte plus ou moins de ce qui se passe dans la réaction de l'eau ou de la baryte sur les produits soluble et insoluble, enfin de l'acide acétique sur les corps barytiques dérivés des produits soluble et insoluble ; par cette étude on résoudra

probablement le problème posé, soit la structure les produits soluble et insoluble.

Sur le corps en lamelles, dérivé du produit soluble.

Méthode suivie d'abord pour séparer les produits de décomposition. La masse fut divisée dans de l'eau, on ajouta ensuite de l'acide chlorhydrique (dilué) jusqu'à ce que le tout fût à peu près dissous, on filtra d'une petite quantité de matière restée indissoute, on précipita avec de l'acide sulfurique (dilué) en très petit excès, on filtra de nouveau et l'on plaça le liquide filtré sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et de la chaux vive). Le résidu fut dissous dans de l'eau, on ajouta à la solution de l'azotate d'argent, on filtra, on élimina le peu d'argent en excès avec de l'acide chlorhydrique (dilué), on filtra et on plaça le liquide filtré sous un exsiccateur. Il restait alors une masse qui semblait contenir surtout deux composés, un corps efflorescent et un corps déliquescent, qu'on sépara plus ou moins mécaniquement. En exposant le second corps (encore impur) à l'air humide, on croyait pouvoir le séparer du premier corps, ce qui du reste ne réussit pas (ce corps se dissolvant dans l'autre pour une grande partie, quand celui-ci est tombé en déliquescence). Pour cette raison la méthode décrite fut abandonnée, et l'on prit la suivante (plus tard on verra pourtant, que la dite manipulation peut rendre quelques services dans certaines circonstances).

Méthode suivie plus tard pour séparer les produits de décomposition. Les premières manipulations sont les mêmes. La masse restante (après précipitation avec de l'acide sulfurique, et évaporation du liquide filtré sous un exsiccateur, avec de l'acide sulfurique et du sodium), présente un corps efflorescent, et un autre corps mamelonné (ayant d'abord l'air d'être déliquescent, du moins dans une atmosphère suffisamment saturée de vapeur d'eau ; voir plus tard). Ce mélange fut traité (à la température ordinaire) avec de l'éther abs. (par conséquent on ne le traita

pas en solution aqueuse avec de l'azotate d'argent, etc.), et la première fois partiellement, pour en éliminer quelques substances accessoires (la masse étant p. e. un peu colorée) ; on le traita ensuite à plusieurs reprises avec ce dissolvant. Le résidu de la première extraction fut tenu isolé de ce que donnaient les autres extractions successives. Les deux résidus furent dissous dans de l'eau, les solutions furent filtrées, et les liquides filtrés placés sous un exsiccateur. Le premier résidu se composait d'une petite quantité d'une masse sirupeuse, colorée plus ou moins. Le second résidu, sensiblement incolore, formant une masse cristallisée, fut traité de nouveau avec de l'éther abs.. Ce qui restait indissous après le traitement avec de l'éther, fut dissous dans de l'eau, la solution placée sous un exsiccateur, et le résidu traité encore avec de l'éther abs. ; et ainsi de suite. En travaillant de cette façon, on pouvait isoler quelquefois des cristaux de dimensions relativement grandes du corps efflorescent, tandis que le corps cristallisant d'abord en mamelons, et plus tard plutôt concentriquement, semblait aussi être purifié de plus en plus, en renouvelant les dites manipulations. Le corps efflorescent semble être relativement moins soluble que le corps soi-dissant déliquescent ; du moins les cristaux du premier composé paraissent rester sensiblement intacts, le mélange étant extrait avec de l'éther.

Le corps efflorescent (acide racémique) plus en détail. Le composé perd son eau de cristallisation très lentement, même quand on le place sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et du sodium. Il est soluble dans de l'eau, mais la solubilité n'est pas grande. La solution aqueuse est précipitée par du sulfate de calcium après quelque temps de repos. Le précipité semble avoir la même forme cristalline que le racémate de calcium, et se comporter de la même façon sous le microscope envers la lumière polarisée. En précipitant deux solutions, l'une d'acide racémique et l'autre du corps en étude, avec une solution de sulfate de calcium, dans des circonstances d'ailleurs égales, dans un tube d'essai, la quantité du précipité formé semble être environ la même. Ceci est aussi le cas en précipitant des solutions aqueuses des deux corps avec de l'eau de chaux

(et de l'eau de baryte), dans des conditions d'ailleurs égales, le précipité étant composé dans les deux cas de faisceaux d'aiguilles, se comportant identiquement envers la lumière polarisée.

Le point de fusion fut trouvé à environ 195° (pour le corps efflorescent), tandis que Bischoff et Walden[1]) donnent 203°—204°; avec un acide racémique, dont on pouvait disposer (mais dont la pureté ne fut pas contrôlée), on trouvait celui de 199°, en travaillant dans les mêmes circonstances. Il se peut pourtant toujours, que le corps étudié contînt un peu de l'autre composé (voir plus tard), dont le point de fusion est notablement plus bas; la quantité de matière, dont on disposait, ne permettait guère des cristallisations réitérées.

Une quantité de 0.5898 gr. de matière diminuait de 0.0621 gr. en poids, sous un exsiccateur.

Trouvé :	$C_8 H_{12} O_{12} . 2$ aq. exige :
10.52	10.71 p. c.

Sur le corps dit mamelonné. La solution aqueuse, rendue faiblement alcaline par de l'eau de chaux, donne, en ajoutant de l'azotate d'argent, et ensuite un peu d'ammoniaque, jusqu'à ce que le tout soit dissous, en chauffant un miroir métallique; on obtient le même résultat en laissant séjourner la solution à la température ordinaire. La solution aqueuse est précipitée par de l'eau de chaux en excès. Le dépôt, fraîchement formé, semble être amorphe, pour devenir pourtant cristallin au repos (de l'eau de chaux n'étant pas employée en grand excès). Le précipité frais est soluble dans de l'acide acétique très dilué. De même de l'eau de baryte en excès précipite la dite solution aqueuse. Observé sous le miscroscope entre deux nicols, le précipité donne plus ou moins l'impression d'être cristallisé. Ce précipité aussi (fraîchement formé) se dissout facilement dans de l'acide acétique très dilué. Neutralisée avec de l'eau de baryte (la solution accusant du reste une réaction faiblement acide), la solution aqueuse n'est pas précipitée (la solution n'étant pas trop concentrée), mais donne, en ajoutant un peu d'alcool, un précipité qui paraît être amorphe.

---

[1]) Voir p. e. Handb. Org. Ch. de Beilstein, I, p. 801 (1893).

En distillant la solution aqueuse (dans un bain d'huile), le liquide qui passe n'est pas précipité par un excès d'eau de chaux (la quantité de matière employée était du reste assez limitée). En exceptant la dernière réaction négative, presque toutes les réactions précédentes font penser à l'acide glyoxylique. C'est pourquoi on a réalisé la réaction avec de l' a n i l i n e, en précipitant la solution aqueuse, après neutralisation avec de l'eau de chaux, avec de l'oxalate d'aniline, en filtrant (de l'oxalate de calcium), et en laissant séjourner le liquide filtré. Mais la coloration jaune et la formation d'un dépôt de couleur jaune-oranje ne se présentaient p a s. Pour terme de comparaison, on a préparé du glyoxylate de calcium [1]) ; en faisant avec celui-ci la réaction dans des circonstances d'ailleurs égales, elle réussit pleinement. Ajoutons seulement, qu'à la température o r d i n a i r e (la solution étant supposée diluée) il faut beaucoup de temps (quelques jours) pour faire voir distinctement la dite réaction, donnée par M. Perkin [2]), et étudiée plus tard par M. Böttinger [3]).

Le corps peut cristalliser, comme on le faisait déjà observer, en une masse m a m e l o n n é e, et parfois il est curieux de voir la façon dont il se sépare de l'acide racémique, du moins en grande partie. Quand on le traite à plusieurs reprises avec de l'éther abs., et quand on le dissout ensuite dans de l'eau, après volatilisation de l'éther, le corps se présente plutôt en aiguilles très fines, groupées c o n c e n t r i q u e m e n t. Ayant séjourné longtemps sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium), le corps donne l'impression d'effleurir, en diminuant sensiblement de poids.

Le composé ne semble pas cristalliser d'une solution éthérique, aussi le résidu ne montre rien de cristallin, ce qui est bien le cas après dissolution dans de l'eau (voir en haut). Il semble être plus ou moins hygroscopique dans une atmosphère sensiblement saturée de vapeur d'eau.

---

[1]) Voir Debus. Ann. d. Ch. u. Ph. T. 100, p. 1, 3, 6, 10 (1856) Böttinger : l. c. T. 198, p. 206 (1879).

[2]) Voir Perkin et Duppa : Zeitschr. f. Ch. 1863, p. 425 (Chem. Soc. J. 6, p. 197, Mai 1863) ; Perkin. Journ. Ch. Soc. Vol. I p. 101 (1877).

[3]) Ann. d. Th. T. 198, p. 222 (1879).

Le point de fusion n'est pas à déterminer d'une façon rigoureuse. Le composé semble devenir mou à la température d'environ 56.8°, et commencer à fondre à environ 132°, pour émaner des bulles de gaz à environ 144°, comme preuve de décomposition (en restant liquide après refroidissement). Dans ce qui précède il est supposé, qu'on a affaire seulement à un corps (du moins pour la plus grande partie), ce qui est du reste encore à démontrer. L'étude de ce composé sera poursuivi. Pour se faire pourtant quelque idée de sa composition, on donne l'analyse suivante d'un produit, qui du reste n'est peut-être pas encore suffisamment pur. Une quantité de 0.3968 gr. de matière (pas effleurie) donnait 0.3887 gr. de bioxyde de carbone et 0.1692 gr. d'eau, ou sur 100 p. :

carbone 26.7
hydrogène 4.7.

Sur le corps barytique dit cristallin, dérivé des produits soluble et insoluble[1]). En envisageant ce composé comme de l'oxalate de baryum : $C_2O_4Ba + H_2O$, le dosage de carbone et d'hydrogène avait donné un surplus pour l'hydrogène ; ceci demandait encore une explication. Il fallait d'abord un dosage de baryum, qui n'avait pu se faire encore, faute de matière. On prenait le corps barytique dit cristallin, dérivé du produit soluble. Une quantité de 96 gr. de ce produit, traitée de la façon ordinaire avec de la baryte en excès, puis avec de l'acide acétique (1200 gr.), donna 26.6 gr. de ce corps barytique. Il fut placé sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium), jusqu'à ce que le poids restât constant. Une quantité de 0.432 gr. de matière fut dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué (en chauffant un peu), et précipitée avec de l'acide sulfurique dilué ; elle donna 0.3828 gr. de sulfate de baryum, correspondant avec 0.2251 gr. de baryum ou sur 100 p. :

Trouvé	$C_2O_4Ba + H_2O$ exige	$C_2O_4Ba + 2H_2O$ exige :
52.1	56.4	52.5.

[1]) Voir ce Recueil T. XIII, p. 346 355.

On reviendra bientôt sur la composition de ce corps. Voulant savoir si ce corps barytique, dit cristallin, qui sera bien pour la plus grande partie de l'oxalate de baryum, contient un composé qui peut en être isolé, on en prit 4 gr. et, en les divisant dans de l'eau, l'on ajouta de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à dissolution. La solution fut précipitée avec de l'acide sulfurique dilué (en très petit excès) ; le liquide filtré fut placé sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et de la chaux). Le résidu fut traité ensuite avec de l'éther abs. à la température ordinaire ; la solution éthérée fut évaporée, et le résidu dissous dans de l'eau ; ce qui restait indissous dans l'éther fut de même dissous dans l'eau. Des deux solutions de l'acide o x a l i q u e se déposa, et de la première solution aussi un peu de l'acide, cristallisant quelquefois en groupes mamelonnés (voir auparavant).

Les cristaux (d'acide oxalique) s'effleurissaient, et en solution aqueuse il se formait, avec de l'azotate d'argent, un précipité insolubles dans de l'acide azotique dilué. Quant au corps mamelonné, il est à considérer comme produit de décomposition du corps en lamelles (voir auparavant) ; et, par conséquent, il doit y avoir aussi un peu d'acide racémique. On n'a pas trouvé nécessaire de séparer cet acide racémique, le corps barytique dit cristallin étant suffisamment étudié par ce qui précède, et par ce qui va suivre.

En traitant le corps barytique c r i s t a l l i n, dérivé du produit i n s o l u b l e, divisé dans de l'eau, avec un peu d'acide chlorhydrique dilué, afin d'éliminer ce qui pourrait être présent du corps en l a m e l l e s (racémate de baryum etc.), il reste, après un lavage réitéré avec de l'eau (en laissant séjourner la masse plusieurs fois avec de l'eau sur un filtre dans un entonnoir, bouché par un tube en caoutchouc, fermé à un des bouts), une masse cristallisée, pour ainsi dire incolore. L'acide chlorhydrique dilué fut employé dans une quantité telle, que la plus grande quantité du corps dit cristallin restait indissous, ce qui est à réaliser facilement (l'oxalate de baryum étant cristallisé en grains assez grands).

I. Ayant séjournée sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium), une quantité de 1.0299 gr. de matière

(dérivé du produit insoluble) donna 0.3491 gr. de bioxyde de carbone et 0.1578 gr. d'eau, ou calculé sur 100 p.

	I	$C_2O_4Ba + H_2O$ exige :	$C_2O_4Ba + 2H_2O$ exige :
carbone	9.2	9.8	9.2
hydrogène	1.7	0.8	1.5
baryum	—	56.4	52.5.

Un sel de la formule $C_2O_4Ba + 2H_2O$ (avec deux molécules d'eau de cristallisation) semble inconnu jusqu'à présent. [1])

La formule $C_2O_4Ba + 2H_2O$ répond aussi au dosage de baryum (le seul dosage fait jusqu'à présent) du corps dit cristallin, dérivé du produit soluble (voir pag. 272), à savoir 52.1 p. 100, la dite formule exigeant 52.5 p. 100 (mais ce corps n'était pas purifié avec de l'acide chlorhydrique dilué); et de même sensiblement au dosage de carbone et d'hydrogène du corps dit cristallin, dérivé des produits soluble [2]) et insoluble [2]) (non purifié non plus par un traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué):

	dérivé du produit soluble.	dérivé du produit insoluble.
carbone	9.6	10.3
hydrogène	1.9	1.8

Dosage de l'eau de cristallisation. Afin de ne pas se tromper quant à la formule donnée, l'eau de cristallisation était à déterminer directement. Une quantité de 1.1994 gr. du corps cristallisé, obtenue en purifiant avec de l'acide chlorhydrique dilué le corps dit cristallin, dérivé du produit insoluble, perdit en chauffant :

jusqu'à environ	107°	0.1178 gr.
ensuite à	107°—140°	0.0467 „
	En somme	0.1645 gr.

	107°	107°—140°	ensemble	$C_2O_4Ba + 1^1/_2H_2O$ exige :	$C_2O_4Ba + 2H_2O$ exige:
trouvé p. 100 d'eau	9.82	3.89	13.71	3.44.	13.78

[1]) Voir p. e. Handb. Org. Chem. de Beilstein I, p. 692 (1893); Wurtz: Dict. de Chim. T. 2. p. 673; Fehling, N. Handw. T. IV, p. 970.

[2]) Ce Recueil T. XIII, p. 355.

De l'oxalate connu : $C_2O_4Ba + H_2O$ (celui avec 2 H_2O semble être inconnu, comme il est dit, jusqu'à présent) on trouve noté, qu'il se forme à la température ordinaire et se transforme en $C_2O_4Ba + \frac{1}{2} H_2O$ à 100°.

Le même chemin fut suivi avec le corps dit cristallin, dérivé du produit soluble.

Une quantité de 1.2642 gr. (purifiée avec un peu d'acide chlorhydrique dilué) perdit par la chaleur

jusqu'à environ	110°	0.132 gr.
„ „	110°—140°	0.0411 „
	total	0.1731 gr.

ou sur 100 p. :

	110°	110°—140°	ensemble	$C_2O_4Ba + 1^1/_2 H_2O$ exige :	$+ {}^1/_2 H_2O$ exige :	$+ 2 H_2O$ exige :
trouvé	10.44	3.25	13.69	10.34	3.44	13.78.

Il est à remarquer, que tous ces produits avaient séjourné relativement longtemps sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium), et pourtant on ne pouvait rien voir d'une efflorescence. Eliminer ce dernier $\frac{1}{2} H_2O$ exige aussi beaucoup de temps.

Sur une réaction marquante, pour montrer la différence entre le corps barytique dit cristallin et le corps barytique dit en lamelles. On partait de la même quantité de ces deux substances, soit 0.2 gr. de chacune, en y ajoutant la même quantité d'eau, et ensuite de l'acide azotique en quantité telle, que les matières fussent dissoutes. Le corps barytique cristallin exigea environ trois fois plus d'acide que le corps en lamelles. La solution fut filtrée dans les deux cas d'une petite quantité de matière restée indissouté, on lava avec la même quantité d'eau, et on précipita avec la même quantité d'azotate d'argent. De la solution du corps barytique cristallin de l'oxalate d'argent se précipita ; de celle du corps barytique en lamelles au contraire rien ne se déposa (l'analyse[1]) avait donné pour ce composé, dérivé du produit soluble, carbone 15.0, hydrogène 2.2 p. 100). Le même corps en lamelles d'une autre préparation (dérivé de même du produit soluble) donna

[1]) Voir ce Recueil T. XIII, p. 386.

pourtant un peu de précipité avec de l'azotate d'argent, ce qui pourrait être toujours la suite d'un peu d'oxalate de baryum présent dans le corps primitif (par un mélange avec du corps barytique dit cristallin). La solution aqueuse du corps en lamelles (quoique peu soluble, l'eau en dissout toutefois) ne donna pas non plus de précipité avec de l'azotate d'argent.

Rectification. Il se trouve dans le mémoire[1]) précédent, qu'il ne se forme pas d'acide tartrique comme produit de décomposition de l'acide tartryltartrique (qu'on suppose être formé). Maintenant, qu'on a pu travailler sur une échelle plus grande et d'un autre façon, on a rencontré de l'acide racémique, déduit du corps en lamelles; et il y a donc une rectification à faire, puisque c'est au fond le même si l'on trouve l'acide racémique ou l'acide tartrique ordinaire.

Sur la quantité des dérivés des produits soluble et insoluble, formés sous l'influence d'eau de baryte et des réactifs suivants. Il serait superflu d'insister sur l'intérêt qu'on a, de savoir la quantité relative et absolue des matières employées et formées dans une réaction ; et ainsi dans notre cas, pour ce qui concerne la dite transformation. On faisait déjà observer [2]), que 1 gr. du produit soluble donne environ (en travaillant avec 6 gr.) :

0.2 gr. du corps barytique dit cristallins, et
0.136 „ „ „ „ „ en lamelles.

En travaillant avec des quantités plus grandes (soit 96 gr.), il fut trouvé sur 1 gr. de produit soluble (on se tiendra plus tard aux chiffres suivants) :

somme : 0,426 gr.	0.27 gr. du corps barytique cristallin	
	0.156 „ „ „ „	en lamelles.

Quant au produit insoluble, [3]) on rencontre bien les deux mêmes produits de décomposition (ce qui est de beaucoup d'intérêt, vu la structure chimique de ces deux produits (soluble et insoluble)), mais la relation est une tout

---

[1]) Voir ce Recueil T. XIII, p. 386.
[2]) Voir l. c. T. XIII, p. 351, 359.
[3]) l. c. p. 351, 363.

autre. Car on a trouvé sur 1 gr. de produit insoluble[1]) environ :

somme : 0.429 gr.	0.11 gr.	du corps barytique dit cristallin et
	0.319 ,,	,, ,, ,, ,, en lamelles,

et c'est par conséquent plutôt le contraire, c'est-à-dire, une relation inverse, qui se présente ici. Mais la somme semble différer relativement peu (en la calculant sur 1 gr. des produits soluble et insoluble). Pourtant le rendement des produits soluble et insoluble en corps barytique primitif[2]), (d'où sont dérivés les corps barytiques cristallin et en lamelles), en précipitant la solution avec de la baryte en excès, est environ pour le

produit soluble 0.52 gr.
,, insoluble 0.91 ,,

calculé sur 1 gr. des produits soluble et insoluble.

Afin de se faire une idée de la quantité des produits de décomposition (c'est-à-dire le corps barytique cristallin et le corps barytique en lamelles), on considère le premier corps comme étant de l'oxalate de baryum, et le second corps (voir auparavant) comme étant du tartrate de baryum. Cela diffère peu de la réalité, quant à la composition ; la différence est insignifiante pour ce qui concerne le but proposé. On supposera aussi, que ces corps ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Produit soluble. Pour plus de simplicité on suppose, que le produit soluble qui est à considérer comme un dérivé simple de l'acide tartryl-tartrique (comme il semble), est un dérivé simple de l'acide tartrique, ce qui ne gêne par pour le cas que nous occupe. Cela étant supposé, on trouve, que 1 gr. de produit soluble équivaut à 0.73 gr. de tartrate d'éthyle[3]) (plus exactement 0.727 gr.), répondant à 0.52 gr. d'acide tartrique.

On ne traitera pas du produit insoluble (1 gr. de produit insoluble correspondant avec 0.79 gr. de tartrate d'éthyle),

---

[1]) Voir Rec. T. XIII, p. 351, 363. [2]) l. c. p. 351.
[3]) l. c. p. 378, 381.

ce qui revient en somme environ au même (en exceptant la quantité formée de la combinaison barytique première ; voir plus tard). Pour rendre le calcul possible, et pour simplifier, on suppose, que le corps barytique primitif est du tartryltartrate de baryum, identifié avec du tartrate de baryum neutre (voir plus tard). On trouve dans ces conditions, que 0.52 gr. du corps barytique primitif répondent à 0.27 gr. d'acide tartrique. Ce corps barytique primitif donne le corps barytique cristallin et le corps en lamelles. De 1 gr. du produit soluble on obtient 0.27 gr. du corps cristallin (voir p. 276) et 0.156 gr. du corps en lamelles, correspondant environ à 0.1 gr. d'acide oxalique et 0.08 gr. d'acide tartrique (plutôt acide racémique et l'autre acide cristallin, mais la composition du dernier acide en diffère aussi relativement peu). La somme est donc 0.18 gr. d'acide tartrique (racémique et c.) et d'acide oxalique, comme produits de décomposition de 0.27 gr. d'acide tartrique (plutôt acide tartryltartrique) du corps barytique primitif. Il y a donc une perte d'environ 0.27 — 0.18 = 0.09 gr. de matière, par suite du traitement du corps barytique primitif avec de l'acide acétique dilué (et formation du corps barytique cristallin et du corps en lamelles).

Une quantité de 1 gr. du produit soluble équivaut à 0.52 gr. d'acide tartrique (voir antérieurement), et 1 gr. de produit soluble donne 0.52 gr. du corps barytique primitif, équivalent à 0.27 gr. d'acide tartrique ; de sorte que la première transformation entraîne une perte de 0.52—0.27 = 0.25 gr. ; donc environ la moitié échappe jusqu'à présent à la recherche. Mais cette perte est en réalité plus grande, car le corps barytique primitif[1]) contient moins de carbone que le tartrate de baryum neutre, avec lequel il fut identifié, pour plus de simplicité (au contraire le corps en lamelles [2]) s'en approche suffisamment pour notre but). Il s'en suite, que la perte 0.09 gr. devient plus petite. Ajoutons, que la solubilité du corps barytique cristallin et du corps en lamelles est très petite.

---

[1]) Voir ce Recueil, T. XII, p. 80.

[2]) l. c. T. XIII, p. 357.

La solubilité [1]) du corps barytique primitif dans l'eau étant relativement petite, la perte par suite du lavage ne sera de même pas grande ; la conclusion est, que la plus grande perte en matière (c'est-à-dire la quantité se soustrayant jusqu'à présent au dosage) aura lieu, quand le produit soluble est dissous dans de l'eau (en y séjournant quelque temps), et qu'alors a lieu la réaction avec de la baryte après celle avec de la soude caustique (formée par les restes de Na_2O présents dans le produit soluble).

Le liquide mère du précipité avec de la baryte (formation du corps barytique primitif), après élimination de la baryte caustique avec du bioxyde de carbone, a été bien étudié [2]), mais on n'a opéré que sur de petites quantités. Le chlorure de sodium (ClNa) semble être le produit principal ; cette étude est cependant encore à poursuivre. Quant au produit insoluble, il est encore à relever, pour justifier le chemin de raisonnement suivi, que ce produit donne bien relativement beaucoup plus de la combinaison barytique primitive, mais que nonobstant 1 gr. donne en combinaison dite cristalline et en corps en lamelles, pris ensemble, environ le même rendement que le produit soluble.

Sur la manière dont le chlore est lié dans le produit insoluble. Il est assez probable, que le chlore qui se trouve dans le produit soluble [3]) y est présent sous la forme de chlorure de sodium (ClNa) ; et cela sera bien aussi le cas avec le produit insoluble.

En partant de la teneur du produit insoluble en chlore, on pourrait croire, qu'il contient environ 12 proc. en produit soluble ; mais il y a lieu de supposer, qu'une partie du chlorure de sodium (ClNa) est devenu insoluble dans le dissolvant (au début dans du chlorure d'éthyle, plus tard dans le mélange de celui-ci avec de l'éther abs.), et fait partie du produit insoluble, au lieu que du produit soluble, qui en contient la plus grande quantité.

---

[1]) Voir ce Recueil T. XII, p. 78.
[2]) l. c. T. XIII, p. 374.
[3]) l. c. T. XIII, p. 375.

Modification dans la manière de traiter le disodium-tartrate d'éthyle avec le chlorure d'éthyle. Il arrivait une fois, que la solution dans le chlorure d'éthyle du produit soluble donnait, en l'évaporant avec de l'éther (toute la masse est versée dans de l'éther après la réaction primaire), un produit en partie cristallisé, tandis que le produit soluble est amorphe. Aussi le produit insoluble présentait un autre aspect que d'ordinaire. Dans une préparation suivante, la solution dans le chlorure d'éthyle se prit même en gelée, la masse étant encore dans le tube (scellé). L'explication du phénomène abnormal ne pouvait être difficile à donner, et semblait devoir être cherché dans un accès fortuit d'humidité de l'air atmosphérique. Le tube effilé du petit ballon, dans lequel le disodium-tartrate s'était formé, était trop étroit, de sorte qu'en vidant ce ballon dans un grand tube, le contenu fut exposé trop longtemps à l'air, puisque cela exigeait plus de temps qu'auparavant.

Afin d'éliminer dorénavant cet obstacle, on laissait le disodium-tartrate d'éthyle dans le ballon même, on y ajoutait la quantité de chlorure d'éthyle exigée, et scellait ensuite le tube effilé (du ballon). L'humidité de l'air est pour ainsi dire exclue totalement en opérant de cette façon. La réaction étant accomplie (à savoir la formation des produits soluble et insoluble), l'éther abs. est introduit dans le ballon, et les deux corps sont séparés suivant la méthode connue.

Modification dans la préparation du tartrate d'éthyle. La formation de tartrate d'éthyle pur est de beaucoup d'importance pour le travail en question. Jusqu'ici le tartrate d'éthyle fut préparé de la manière suivante. L'acide tartique fut dissous dans de l'alcool (absolu) en chauffant dans un bain-marie, et (après refroidissement) on laissait passer du gaz chlorhydrique en excès. La masse fut placée alors pendant quelques semaines sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et de la chaux C a O), et la masse (demi-fluide) restante fut dissoute dans une nouvelle quantité d'alcool, en laissant passer de nouveau du gaz ; le tout fut placé encore sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et de la chaux).

Suivait ensuite la distillation dans le vide partiel (dans un courant d'hydrogène).

En opérant ainsi, la préparation de tartrate d'éthyle exige relativement beaucoup de temps. C'est pourquoi on tâchait d'y apporter quelque modification pratique, on laissant séjourner la solution alcoolique de l'acide tartrique sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique) jusqu'à poids environ constant. La masse restante (sirupeuse) est dissoute dans une nouvelle quantité d'alcool, et traitée alors de la façon ordinaire, en y laissant passer du gaz chlorhydrique en excès, etc., comme laissant passer du gaz chlorhydrique en excès, etc , comme on l'a dit en haut (on laisse pourtant passer seulement une fois du gaz chlorhydrique en excès, etc., comme on l'a dit en haut (on laisse pourtant passer seulement une fois du gaz chlorhydrique), pour distiller ensuite dans le vide partiel (d'hydrogène). La masse brute (avant la distillation) est, en travaillant ainsi, presque incolore ; la distillation se fait facilement (et le quart environ qui reste est peu coloré).

Suite de l'étude de l'acide parapyruvique.

Composition du sel barytique neutre. On a déjà donné les résultats[1]) de l'analyse du parapyruvate de baryum neutre, préparé en précipitant une solution aqueuse de 60 gr. d'acide pyruvique fractionné (voir plus tard) avec de l'eau de baryte en excès, et en traitant le dépôt formé, après lavage, dans diverses préparations, avec 40, 20 et 10 gr. d'acide acétique. On a analysé encore le sel préparé, dans des circonstances d'ailleurs égales, en y ajoutant 5 gr. d'acide acétique (IV), dont voici le résultat numérique.

Une quantité de 0.7004 gr. de matière donnait 0.558 gr. de bioxyde de carbone et 0.1592 gr. d'eau, ou sur 100 p. de la substance :

carbone	21.7
hydrogène	2.5,

[1]) Voir ce Recueil T. XIII, p. 394.

de sorte que toutes les analyses s'accordent parfaitement avec la formule déjà donnée antérieurement (comme expression de la composition et nullement de la structure) :

	I.	II.	III.	IV.	$(CH_3 . CO . CO . O)_2 Ba + H_2O$ exigeant $(H = 1 ; C = 11.97 ; O = 15.96)_4$
carbone	21.7	21.6	21.9	21.7	21.9
hydrogène	2.8	2.6	2.5	2.5	2.4
baryum	—	41.1	41.7	—	41.7.

Tous ces produits sont blancs comme de la craie, et amorphes.

Produits de transformation de l'acide parapyruvique Pour la préparation du sel barytique neutre[1]) on partit de 60 gr. d'acide pyruvique fractionné (136°—170°), on y ajouta de l'eau de baryte saturée en excès (soit environ 2 kilogr.) on filtra et lava la masse, pour l'enlever ensuite du filtre (avec de l'eau), et y ajouter de l'acide acétique (soit 15 gr.). Le masse ayant séjourné quelque temps, elle fut filtrée et lavée de nouveau, et enlevée ensuite du filtre (avec un peu d'eau). Le composé barytique s'étant déposé (et le liquide surnageant étant éloigné), on ajouta à la masse de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que la masse fût dissoute (l'acide ne fut pas employé en excès notable). En traitant cette solution avec de l'ether abs., la solution ne cède rien à celui-ci. C'est pourquoi on laissait s'évaporer la masse presque à siccité sur un bain-marie, pour placer ensuite le tout sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et de la chaux). Dans ces circonstances il se forme une masse dure, qui ne cède rien non plus à l'éther abs.

On pourrait penser peut-être avoir le droit de conclure de ce qui précède, que l'acide parapyruvique fait naître tout simplement un sel acide. Mais il faut démontrer d'abord, que l'acide parapyruvique ne s'est pas décomposé (voir plus tard). En tout cas, l'éther s'empare d'un corps acide, en ajoutant encore la même quantité d'acide chlorhydrique et laissant évaporer la masse (comme la première fois). Il s'agissait de savoir, si le corps ainsi obtenu est de l'acide parapyruvique,

[1]) l. c.

ou un produit de transformation de celui-ci. Dans l'expérience suivante le sel barytique neutre (préparé fraîchement, et non séché) fut, après division dans de l'eau, dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué (pas en excès) ; la masse, après évaporisation sous un exsiccateur, fut traitée d'abord avec de l'alcool abs., filtrée, le liquide (filtré) fut ensuite évaporisé et le résidu traité avec de l'éther abs.. Afin de savoir, si ce corps solide (et coloré en jaune-brun) est un produit de polymérisation de l'acide pyruvique, sa solution dans de l'éther abs. fut introduite dans un petit ballon effilé ; on chassa ensuite l'éther en faisant le vide partiel, et puis on chauffa. A environ 133° des bulles de gaz se présentaient, comme témoins d'une décomposition, et davantage en chauffant à une température plus élevée, soit jusqu'à environ 200°, la masse se colorant de plus en plus, sans laisser distiller de l'acide pyruvique. Il s'ensuit, que notre produit n'est nullement à identifier avec le corps formé par polymérisation de l'acide pyruvique, en laissant séjourner longtemps à la température ordinaire ce composé qui passe alors, de l'état très fluide, à l'état visqueux ; et se dépolymérisant dans le vide partiel d'après les indications de M. Brühl [1]) en le chauffant entre 70°—70°.5 (à 16 mm). En répétant l'expérience (on ajouta à la masse primitive d'abord de l'alcool, pour éviter la formation de moisissure, on évaporas, et on traita le résidu directement avec de l'éther abs.), le résultat fut le même.

L'analyse quantitative doit, comme toujours, apporter de la lumière, et on se servait pour cela d'une partie du produit, formant une masse vitreuse (la masse se boursouflait en séjournant, et cette partie durcissait plus vite que l'autre qui était encore plus ou moins molle). La matière était colorée en jaune-brun, et très hygroscopique. Une quantité de 0.3019 gr. de matière (a) donnait 0.5665 gr. de bioxyde de carbone et 0.1617 gr. d'eau ; et 0.4116 gr. de matière (b), de la même préparation, donnaient 0.7685 gr. de bioxyde de carbone et 0.2115 gr. d'eau, ou sur 100 p. :

---

[1]) Z. f. pr. Ch. N. F. T. 50, p. 125 (1894).

	a.	b.
carbone	51.2	50.9
hydrogène	6.0	5.7

	L'acide pyruvique $CH_3 . CO . CO . OH$ exige :	Un acide de la formule $2(CH_3 . CO . CO . OH) + H_2O$ exige :
carbone	40.9	37.1
hydrogène	4.5	5.1

On comprend, qu'on n'attend pas ici un corps chimiquement pur, mais seulement un corps, dont l'analyse nous peut fournir quelques renseignements préliminaires. Et on voit tout de suite, que du bioxyde de carbone doit avoir été éliminé (sans ou avec élimination d'eau en même temps ; voir plus loin).

La solution aqueuse de ce corps, traitée avec du carbonate de baryum, donne un sel soluble qui, précipité avec de l'alcool, forme une masse gélatineuse, qui devient amorphe en se desséchant. Comme on faisait déjà observer, la solution du sel barytique neutre de l'acide parapyruvique dans de l'acide chlorhydrique, dilué (pas en excès), donne, quand on l'évapore sous un exsiccateur, un produit solide, qui ne cède rien à l'éther abs.. Il s'ensuit, en rapport avec ce qui précède d'ailleurs, qu'en décomposant graduellement ce sel barytique neutre, divisé dans de l'eau, avec de l'acide sulfurique (dilué), la teneur de la solution en baryte tendra vers un maximum, et ensuite vers un minimum. Et c'est aussi ce qui se présente très distinctement. La solution reste dans ces circonstances incolore (ce qui n'est pas tout-à-fait le cas en se servant d'acide chlorhydrique). La solution étant évaporée sur un bain-marie à environ 50° (pour éviter la formation de moisissure), il reste un corps très peu coloré, plutôt en jaune.

Dans ces deux cas (se servant d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique) le produit est précipité par de la baryte en excès ; le premier corps donnant un dépôt coloré en jaune-orange, le second un précipité incolore. Tous deux sont solubles dans de l'acide acétique dilué, et offrent à cet égard une différence marquante avec le parapyruvate de baryum neutre, dont ils sont des dérivés.

Le produit coloré légèrement en jaune (préparé avec de

l'acide sulfurique) fut traité avec de l'éther abs.. Une partie, moins soluble, ne fut pas dissoute (I), elle fut placée sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium), et donna une masse incolore et amorphe.

Une quantité de 0.2598 gr. donna 0.4625 gr. de bioxyde de carbone et 0.113 gr. d'eau (a) ; et de la même préparation 0,3507 gr. de matière donnèrent 0.6249 gr. de bioxyde de carbone et 0.1463 gr. d'eau (b).

La première analyse fut faite avec du chromate de plomb (comme les autres données auparavant), la seconde avec le mélange de ce sel et de bichromate de potasse.

Calculé sur 100 p., on a :

	I.	
	a.	b.
carbone	48.5	48.6
hydrogène	4.8	4.6.

Ce corps aussi est hygroscopique, quoique à un degré moins prononcé que le précédent. La partie dissoute (II) dans de l'éther (voir en haut) laisse, l'éther étant évaporé, un produit un peu coloré en jaune, de même hygroscopique. Ayant été placé sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et du sodium, comme les autres produits), une quantité de 0.2585 gr. de substance donna 0.4685 gr. de bioxyde de carbone et 0.1272 gr. d'eau, ou sur 100 p. :

	II.
carbone	49.4
hydrogène	5.5.

Afin de pouvoir se faire quelque peu une idée, quant à la formule moléculaire et celle de structure, observons que la formule

$$C_8 H_{10} O_6 = 3 (C H_3 . C O . C O . O H) - C O_2 - H_2 O$$

exige :

carbone	47.5
hydrogène	4.9,

et que la formule,

$$C_7 H_{10} O_4 = 3 (C H_3 . C O . C O . O H) - 2 C O_2 - H_2 O$$

demande :

carbone	53.1
hydrogène	6.3.

Il se peut, que le premier corps contienne un peu du second, et réciproquement, dans les produits analysés (et quelque peu d'un composé accessoire, peut-être du corps primitif). La formule [1]) de l'acide uvique est $C_7 H_8 O_3$, ou $C_7 H_{10} O_4 - H_2 O$; mais ce corps semble avoir peu en commun avec les composés dont il est question ici.

Pour le moment il semble être moins probable, que les corps soient des dérivés de 2 ($CH_3 . CO . CO . OH$) car on a pour la formule

$$C_5 H_8 O_4 = 2 (CH_3 . CO . CO . OH) - CO_2 :$$

carbone	45.4
hydrogène	6.0

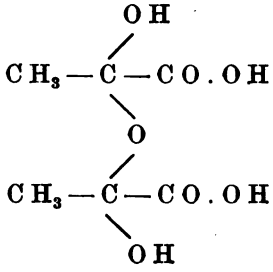
et pour $C_5 H_6 O_3 = 2 (CH_3 . CO . CO . OH) - CO_2 - H_2 O$:

carbone	52.6
hydrogène	5.2

Partie théorique. En vue des faits, et surtout en vue de la facilité avec laquelle du bioxyde de carbone semble être éliminé de l'acide parapyruvique (en évaporant une solution aqueuse), la formule :

$$2 (CH_3 . CO . CO . OH) + H_2 O,$$

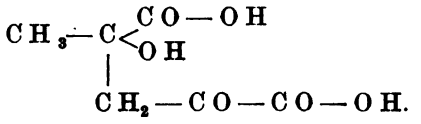
donnée par M. Böttinger [2]) à son acide hydruvique :



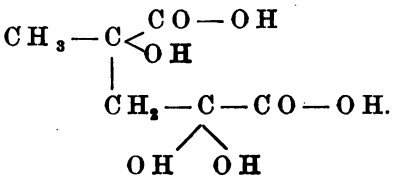
semble être exclue ici. On pourrait accepter une polymérisation aldolique de 2 molécules d'acide pyruvique, d'abord pour la formation d'acide para pyruvique [3]) :

---

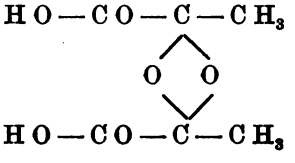
[1]) Voir p. e. Böttinger : Ann. d. Chem. T. 208, p. 126.
[2]) Voir ce Recueil T. XII, p. 91 ; T. XIII, p. 397.
[3]) l. c. T. XIII, p. 394.



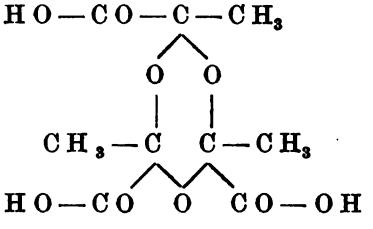
En admettant que 1 H_2O fût fixé (voir en haut et dans le mémoire précédant), on pourrait admettre la structure



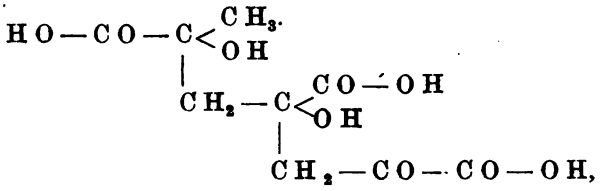
Les faits nouveaux font supposer, que les sels amorphes de l'acide pyruvique (sels amorphes de Berzélius) contiennent un produit de polymérisation oxygénique. Partant d'une polymérisation de 2 molécules de l'acide pyruvique, on a :



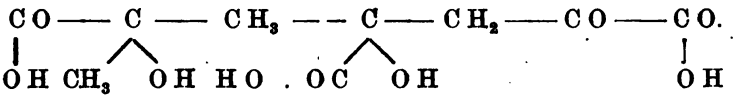
mais ajoutons, qu'une polymérisation de trois molécules est plus probable et répond davantage à ce qui arrive souvent. Dans ce cas, on aurait :



On pourrait supposer, qu'une polymérisation oxygénique précède généralement, ainsi que dans notre cas, une polymérisation aldolique. Devant les faits trouvés ultérieurement, une polymérisation aldolique de trois molécules semble être plus probable qu'une telle de deux molécules. Cela posé, on arriverait à la formule suivante :



ou pour mieux faire ressortir la chaîne principale :



Une étude poursuivie seulement de l'acide parapyruvique et de ses dérivés, ainsi que de l'acide des sels gommeux (de Berzélius), déduit immédiatement de l'acide pyruvique, peut apporter ici de la luminière. Aussi cette étude pourrait nous laisser entrevoir les réactions qui s'accomplissent, en laissant réagir p. e. de là baryte sur l'acide pyruvique à une température plus élevée. La formation de chaînes aromatiques dans ce cas parle aussi pour une polymérisation au commencement de trois molécules d'acide pyruvique.

Les expériences précédentes semblent pouvoir aboutir aux conclusions suivantes.

RÉSUMÉ.

1. Une étude fut faite des produits de décomposition, dérivés des produits soluble et insoluble (en précipitant avec de la baryte), et désignés comme le corps barytique cristallin et le corps en lamelles. Le premier [1]) composé est reconnu être de l'oxalate de baryum: $C_2O_4Ba + 2H_2O$ (à purifier, en le traitant avec un peu d'acide chlorhydrique dilué). Cet hydrate, qui semble être inconnu jusqu'à présent, perd $1\frac{1}{2}$ H_2O quand on le chauffe jusqu'à environ 120°, et le $\frac{1}{2}$ H_2O restant entre 120°—140°.

---

[1]) Voir ce Mémoire p. 273.

Le corps dit en lamelles ne donne pas d'acide oxalique[1]), quand il est exempt du premier composé dit cristallin, mais (après dissolution dans de l'acide chlorhydrique dilué, élimination du baryum par de l'acide sulfurique, évaporation du liquide filtré, et traitement du résidu avec de l'éther abs.) produit de l'acide racémique[2]), et un second acide cristallin, sur le caractère duquel on ne saurait pas encore se prononcer d'une façon décisive. On connaît par conséquent comme produits de décomposition de l'acide tartryl-tartrique (que l'on suppose être formé, ce qui du reste n'est pas encore démontré d'une manière décisive) : les acides oxalique et racémique, ainsi que l'acide cristallin nommé, à déterminer encore plus en détail[3]). Une étude plus approfondie devra encore faire connaître, si l'acide racémique se forme dans les réactions avant ou pendant la formation de l'acide tartryl-tartrique (voir en haut), ou non (ou en d'autres termes, s'il y a alors transformation en partie de l'acide tartrique dextrogyre en acide tartrique lévogyre).

La décomposition, nous l'influence de la baryte, des composés primitifs (produits soluble et insoluble) est discutée plus ou moins quantitativement[4]). Une expérience est décrite, pour faire ressortir succinctement la différence entre le corps dit cristallin, et le corps en lamelles[5]) ; la forme dans laquelle le chlore se trouve dans le produit insoluble[6]) est discutée ; une modification est donnée dans la manière de faire réagir le chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle[7]) ; et de même dans la préparation du tartrate d'éthyle[8]). Enfin une rectification est donnée[9]).

2. Acide parapyruvique[10]). Par l'analyse on constata que la formule $(CH_3 . CO . CO . O)_2 Ba + H_2O$ (seulement une expression de la composition, et nullement de la structure), répond aux résultats acquis. Il fut trouvé par l'analyse, que dans l'état libre l'acide parapy-

---

[1]) Voir ce Recueil T. XIII, p. 366, 386, 400. [2]) Voir ce Mémoire p. 268. [3]) l. c. p. 269. [4]) l. c. p. 274. [5]) l. c. p. 275. [6]) l. c. p. 279. [7]) l. c. p. 280. [8]) l. c. p. 280. [9]) l. c. p. 274. [10]) l. c. p. 281.

ruvique est un corps instable, éliminant d'une façon facile probablement du bioxyde de carbone et de l'eau. Devant les faits nouveaux il semble, que l'acide parapyruvique soit un dérivé de l'acide pyruvique par polymérisation aldolique, et que l'acide des sels amorphes (de Berzélius) soit formé par polymérisation oxygénique, ce qui du reste est à poursuivre par l'expérience (ceci est de même le cas avec les corps de décomposition de l'acide parapyruvique, dont les formules $C_8 H_{10} O_6$ etc., données provisoirement comme expression de la composition, demandent une étude spéciale).

Dans un mémoire ultérieur on fera connaître les résultats des recherches continuées, concernant les produits soluble et insoluble, et de même de celles qui sont relatives à l'acide parapyruvique et quelques-uns de ses dérivés.

Utrecht, 21 Novembre 1895.

L'influence perturbatrice de l'acide sulfureux de la flamme de gaz de houille sur le dosage de quelques corps, et sur un moyen d'y remédier,

PAR *M.* E. MULDER.

On sait depuis longtemps[1]), que le soufre du gaz de houille peut causer bien des difficultés dans le dosage de quelques combinaisons chimiques. Dans les pages suivantes un moyen relativement simple est indiqué pour y remédier en partie ; quelques données fondamentales, concernant ce sujet, sont données en même temps. L'occasion s'en présenta, lorsqu'il s'agit d'un dosage de baryum sous forme de carbonate de baryum, et qu'un creuset de platine avait été chauffé fortuitement à une température relativement haute, le creuset étant découvert. Une augmentation en poids, restreinte mais perceptible et anormale, se montra ; elle était attribuable probablement à la teneur en acide sulfureux de la flamme (du gaz de houille) ; ceci donna lieu aux expériences suivantes.

Afin d'éliminer une telle source d'erreur, sans avoir recours à une purification du gaz d'éclairage (du sulfure de carbone probablement), on s'est laissé guider par la pensée de tenir l'acide sulfureux éloigné autant que possible du corps en question, le creuset étant couvert ou découvert, en ne travaillant du reste pas à une température

---

[1]) Voir sur ce sujet la littérature détaillée dans le „Zeitschr. f. Analyt. Chem. von Fresenius, T. 32, p. 213 (1893) ; et de même le Mémoire de M. I. Docters van Leeuwen dans ce Recueil T. XI, p. 103.

très élevée, mais relativement basse. On s'est servi pour ce but des appareils ou plutôt des dispositions suivantes.

I (*Disposition première*).

On plaça sur une plaque d'amiante (dimension 35² □ centim.), dans laquelle est appliquée une ouverture (de 7.6 centim. de diamètre), une seconde plaque d'amiante (de 18² □ centim.), également munie d'un trou (de 3.4 centim. de diamètre), garni d'un anneau de platine (fait d'une mince lame de ce métal), dans lequel on plaça le creuset de platine (hauteur 40 m.m., le diamètre le plus grand étant 24 m.m.), soutenu par une croix de fil de platine (l'ouverture, dans laquelle le creuset est placé, étant prise de dimension aussi grande que possible, par rapport au creuset). Le tout fut placé sur un trépied, et le creuset chauffé avec une lampe de Bunsen (de forme moderne).

En se servant de cette disposition et encore de deux autres (voir plus tard), on a fait quelques séries d'expériences. Le but était, comme on vient de le dire, d'abriter la matière, dont il s'agit, du gaz sulfureux de la flamme (du gaz de houille), et de telle façon, que le creuset pût être chauffé sans couvercle, sans amener une erreur notable. On suppose toutefois, que ce gaz ne passe pas par diffusion par le platine incandescent, en travaillant dans les conditions de température mentionnées ; on peut du reste s'en convaincre par des expériences réalisées dans ce sens (voir plus tard).

Dans ce qui suit, on s'est servi des abréviations données ci-dessous. Voici les significations des chiffres :

1. avec couvercle
2. sans couvercle
3. température rouge sombre
4. température relativement élevée
5. température très élevée
6. avec appareil.

Quand on parle p. e. d'une expérience 1.3, cela veut dire, que le creuset de platine est chauffé à la température rouge sombre, muni d'un couvercle (et sans appareil), et p. e. d'une expérience 2. 4. 6, que le creuset sans couvercle est chauffé à une température relativement élevée, sur l'appareil (indiqué par I, II ou III).

Avec l'appareil décrit (I), on obtint les résultats suivants, en se servant d'un creuset de platine (pesant avec couvercle 25.3 gr. et sans couvercle 19.3 gr.). On partait de 0.41 gr. de carbonate de baryte (préparé avec du chlorure de baryum et du carbonate d'ammoniaque). Le temps du chauffage est donné en heures.

Avec et sans l'appareil I.

Expériences	temps en heures	changement de poids (chaque fois, de même dans toutes les données suivantes)
2. 4.	2	+ 0.0005 gr.
2. 4. 6.	2	+ 0.0001 ,,
2. 4. 6.	2	— 0.0001 ,,
2. 4.	2	+ 0.0005 ,,
2. 4.	4	+ 0.0012 ,,
2. 4. 6.	4	— 0.0001 ,,
1. 4.	4	0 ,,
1. 4. 6.	4	0
2. 3.	4	+ 0.0005 ,,

Dans une nouvelle série avec le même creuset de platine et 0.3765 gr. du même carbonate de baryte on obtint les résultats suivants :

Expériences	temps en heures	changement en poids (chaque fois)
2. 4.	4	+ 0.0012 gr.
2. 4.	4	+ 0.001 ,,
2. 4.	3	+ 0.0009 ,,
2. 4.	4	+ 0.0009 ,,
2. 4.	4	+ 0.0008 ,,
	total	+ 0.0048 gr.

Avec l'appareil I on détermina de même avec beaucoup de succès le baryum de sels de baryte à acide organique (et on

contrôla le dosage par dosage par voie humide, en précipitant avec de l'acide sulfurique).

Appareil II.

La disposition indiquée par II se distingue seulement de I, en ce que l'espace resté ouvert au milieu de la plaque d'amiante est occupé par une plaque concave en métal (le mieux en platine), dans laquelle se trouve une ouverture, destinée à recevoir le creuset de platine. Le but en est, de pouvoir chauffer à incandescence le creuset jusq'au bord, (ce qui n'etait pas à réaliser tout-à-fait avec la disposition I).

La plaque d'amiante de II avait la dimension de 25² □ centim., le trou pour la plaque concave en métal un diamètre de 7 centim., et celui pour le creuset de 3.2 centim. Dans les expériences suivantes le creuset de platine, avec couvercle, avait un poids de 18.3 gr., et sans couvercle de 12.7 gr., contenant 0.3917 gr. du même carbonate de baryum, qui fut employé dans les expériences précédentes.

En se servant de la disposition II et sans celle-ci on trouva :

expériences.	temps en heures.	changement en poids
2.4.	4	0.0016 gr.
2.4.6	4	0

Au lieu du carbonate de baryum on prit de l'oxyde cuivrique, soit 0.0625 gr. On trouva :

expériences.	temps en heures.	changement en poids.
2.4	4	— 0.0001 gr.
2.3	4	0

Et dans une seconde expérience analogue avec 0.4081 gr. d'oxyde cuivrique :

expérience.	temps en heures.	changement en poids.
2.4	4	0

Dans le cas de l'oxyde cuivrique il serait donc superflu de se servir d'un appareil quelconque (pourvu qu'on ne travaille pas à une température très élevée, ce qui du reste n'a pas été poursuivi dans ce sens).

Une nouvelle série, avec 0.3897 gr. de carbonate de baryum (de la même préparation) et le même creuset de platine, donna les résultats numériques suivants :

expériences.	temps en heures.	changement en poids
2.4	4	0.001 gr.
2.4	6	0.0006 „
2.4	5	0

Ce résultat semble quelque peu singulier, mais il faut observer, que le carbonate de baryum était devenu de plus en plus conglomeré, et que ce corps ne semble plus avoir dans cet état la capacité d'absorber le gaz acide sulfureux, ou ne l'a qu'à un degré moins prononcé. L'état d'aggrégation du carbonate de baryum paraît avoir beaucoup d'influence à cet égard, et même le mode de préparation, semble-t-il, peut se faire sentir dans les résultats numériques (voir plus loin).

Il serait superflu de mentionner, qu'on s'est convaincu de la présence ou de l'absense de sulfate de baryum, formé par de l'acide sulfureux, dans le carbonate de baryum avant et après l'expérience, dans les expériences diverses avec ce corps (en traitant la masse avec de l'acide chlorhydrique dilué, etc., dans les conditions exigées).

A une température très élevée, le résultat est sensiblement autre, car

1°. il peut alors se décomposer du carbonate de baryum en BaO et CO_2 ;

2°. du gaz sulfureux (SO_2) pourrait par diffusion passer par le platine incandescent dans le creuset ; et encore

3°. un changement d'aggrégation pourrait influencer sur le résultat numérique définitif ;

4°. le creuset de platine peut être attaqué.

En travaillant avec une quantité de carbonate de baryum de 0.3992 gr. dans l'expérience suivante sans appareil, et de 0.3886 gr. dans celle avec appareil, à une température relativement très élevée, on trouva :

expériences.	temps en heures.	changement en poids.
1.5.	5	—0.0041 gr.
1.5.6	4	—0.0004 „
1.5.6	4	—0.0004 „

Ajoutons qu'avec l'appareil, la température la plus haute qu'on puisse atteindre (avec la même flamme) est inférieure à celle sans appareil, par suite de la chaleur qui se perd dans le premier cas.

Appareil III.

Cette disposition est la plus simple des trois mises en usage, car elle consiste seulement dans l'empl oi de la petite piaque d'amiante (voir p. 292), d'une dimension par conséquent de 18² □ centim. L'expérience 1.4.6. fut répétée d'abord en employant le même carbonate de baryum (soit 0.2577 gr.). L'expérience suivante parle pour elle-même :

expérience.	temps en heures.	changement en poids.
1. 4. 6	4	0.

Les expériences qui suivent furent faites avec un autre carbonate de baryum (préparé en saturant de l'eau de baryte avec du bioxyde de carbone) ; en voici les résultats (en partant de 0.5634 gr. de carbonate) :

expériences.	temps en heures.	changement en poids (comme toujours, chaque fois)
1 . 5 . 6	4	—0.0029 (voir auparavant).
,,	4	+0.0003
,,	4	0
,,	4	0.

La température, relativement très haute, faisait changer le corps un peu d'aspect, en rendant la matière plus conglomérée. Traité avec de l'acide chlorhydrique dilué, il restait sur un très petit filtre (presque exempt de cendres) après calcination 0.0039 gr.. Afin de savoir, si le creuset de platine était changé, il fut traité avec du bisulfate de potasse fondu et frotté avec du sable (comme on a la coutume de nettoyer les creusets en platine). On avait trouvé auparavant, qu'en moyenne le creuset de platine employé perd (n'étant pas chauffé) en poids par le premier traitement 0.0003 gr., et par la seconde manipulation 0.0005 gr., soit ensemble 0.0008 gr.

Mais après les expériences citées, le creuset perdit après ces deux traitements 0.0055 gr. ; il reste donc pour la perte (dans ces circonstances) du creuset par suite de l'échauffement : 0.0055 — 0.0008 = 0.0047 gr. Il ne s'ensuit p a s, que le creuset comme tel ait perdu 0.0047 gr. en poids, mais a p r è s les dites manipulations, et pourtant indépendemment de celles-ci (voir le calcul en haut).

Le produit calciné, soit 0.0039 gr. (voir auparavant), fut fondu avec du carbonate de sodium (pur), la solution aqueuse fut filtrée (du carbonate de baryum) et précipitée ensuite avec du chlorure de baryum (dans les conditions exigées), donnant 0.004 gr. de sulfate de baryum.

Dans l'expérience suivante on partit de 0.5146 gr. du même carbonate de baryum (dernière préparation), en se servant du même creuset de platine (avec un convercle du poids de 18.3 gr.) :

expérience.	temps en heures.	changement en poids.
1 . 4 . 6	4 . 5	0 gr.

Le creuset de platine fut traité après l'expérience avec du bisulfate de potasse fondu et ensuite frotté avec du sable (voir en haut), et cela, entre autres, comme contrôle des expériences faites à une température très haute (voir p. 296). Le creuset perdit seulement, après ces deux manipulations (et étant chauffé à une température relativement élevée, soit celle notée par 4), 0.0004 gr. La masse, restée dans le creuset après l'échauffement, fut traitée avec de l'acide chlorhydrique dilué, laissant d e s t r a c e s de matière indissoutes (sulfate de baryum), mais en quantité beaucoup trop restreinte pour la doser. Une nouvelle quantité de carbonate de baryum, soit 0.5136 gr. de la même préparation, fut prise :

expérience.	temps en heures.	changement en poids.
2 . 4 . 6	4	—0.0001 gr.

et une nouvelle série entreprise avec 0.5154 gr. de la même préparation :

expériences.	temps en heures.	changement en poids.
2.4	4	+ 0.0005 gr.
,,	3.5	+ 0.0002 ,,
,,	4	+ 0.0004 ,,
,,	4	+ 0.0005 ,,
,,	4	+ 0.0005 ,,
,,	5	+ 0.0006 ,,
,,	4	+ 0.0005 ,,

Le carbonate de baryum avait l'air d'être resté sensiblement intact sous l'influence de la chaleur, et de ne pas s'être conglomeré.

Cette expérience fut poursuivie (creuset et contenu restant donc les mêmes), seulement dans d'autres circonstances :

expériences.	temps en heures.	changement de poids.
1.4	4	+ 0.0001
1.4	4	+ 0.0002

Cette augmentation, quoique bien limitée, demande pourtant quelque explication (voir un peu plus tard). C'est pourquoi la série suivante fut faite :

expérience	temps en heures	changement en poids
1. 4. 6.	4	+ 0.0001
1. 4. 6.	4	0
1. 4. 6.	4	0
1. 4. 6.	4	0
1. 5. 6.	4	— 0.0002
1. 5. 6.	4	0.

Le carbonate de baryum finissait par être conglomeré et probablement par suite de cet état, par être moins actif, p. e. vis-à-vis du bioxyle de soufre (voir auparavant). La masse fut traitée avec de l'acide chlorhydrique dilué, etc., et le creuset purifié de la même façon qu'auparavant. Le creuset avait perdu (y comprise la perte par les deux manipulations, traitement avec du bisulfate de potassium et du sable), 0.0033 gr., et en soustrayant la perte moyenne par suite de ces deux manipulations, il reste : 0.0033 — 0.0008 = 0.0025 gr. comme perte du creuset (on renvoie à ce qui a été dit, quant à ce sujet, antérieurement). Le creuset de platine fut donc un peu attaqué, comme dans une expérience analogue, mentionnée en haut.

Aussi la masse (le contenu du creuset) laisse une quantité très restreinte d'une matière grisâtre, quand on la traite avec de l'acide chlorhydrique dilué. Il faut donc bien supposer, que le creuset de platine est attaqué à cette température très élevée par un peu de baryte caustique (B a O), formé par suite de dissociation du carbonate de baryte, comme le fait aussi la lithine [1]).

L'augmentation en poids, dont il fut question p. 298, serait donc bien à attribuer, en vue des données ci-dessus, à ce que le creuset de platine n'était par hasard pas fermé suffisamment par le couvercle (dont on pouvait aussi assez bien se convaincre), de sorte qu'un peu d'acide sulfureux pouvait entrer d'une façon directe. Enfin, une différence en poids p. e. d'un $^1/_{10}$ milligr. peut se présenter de temps en temps, entre autres, par suite de l'addition de deux différences consécutives plus petites (la pesée n'allant pas au delà de $^1/_{10}$ milligr.). Il suit du reste de ce qui précède, qu'en chauffant le creuset de platine à une température très haute, le contenu étant du carbonate de baryum, il peut y avoir en même temps augmentation et diminution en poids ; à savoir augmentation par suite d'absorption de bioxyde de soufre, se changeant en acide sulfurique, et diminution par une dissociation du carbonate ; sans parler d'autres sources d'erreur.

C o n c l u s i o n s. Les expériences décrites semblent pouvoir être résumées ainsi :

1. Le dosage, p. e. du baryum sous forme de carbonate de baryum, n'est pas influencé d'une façon notable par le gaz s u l f u r e u x de la flamme du gaz de houille, en opérant avec un creuset de platine (m u n i d 'u n c o u v e r c l e) à une température relativement élevée, et désignée par le chiffre 4. En traitant la masse calcinée avec de l'acide chlorhydrique dilué, el peut pourtant arriver, qu'il reste des traces de sulfate de baryum (en quantité trop minime à doser). L'oxyde cuivrique C u O ne semble pas absorber de gaz sulfureux à cette température [2]).

---

[1]) Voir p. e. Dict. de Wurtz, T. II. art. platine, p. 1038.

[2]) Voir ce Mémoire p. 291—296.

2. En opérant avec un creuset de platine, et avec l'appareil[1]) désigné par III, on est à l'abri d'une erreur notable, en se servant d'une température relativement élevée (4, voir en haut); aussi peut-on calciner alors sans couvercle, et à plus forte raison, en se servant d'un creuset de porcelaine. On peut faire aussi toujours avec la substance en question une expérience de contrôle (les circonstances étant d'ailleurs égales).

En calcinant à une température très élevée, le platine incandescent laisse passer un peu de gaz sulfureux, aussi du carbonate de baryum peut se dissocier, et le platine être attaqué un peut. Il peut donc y avoir augmentation et diminution en poids, en même temps, de la masse dans le creuset et peut-être de même du creuset comme tel.

Ajoutons que, généralement, la température n'a pas besoin d'être très élevée; on se trompe à cet égard bien des fois, ne comptant pas toujours avec le fait, qu'en prenant un temps plus long, on peut abaisser, en beaucoup de cas, la température. On a bien fait des dosages de carbonates d'alcalis, provenant de sels organiques dans un creuset de porcelaine à une température même un peu au-dessous du rouge sombre, avec le succès désiré (sans que le creuset fût attaqué d'une façon perceptible par la balance), mais en employant un temps assez long.

Utrecht, 21 Novembre 1895

---

[1]) l. c. 296.

Les produits de réduction de la méthylbutylnitramine et quelques-uns de leurs dérivés,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET H. VAN ERP.

En 1884[1]) l'un de nous a étudié la réduction de la diméthylnitramine avec la poudre de zinc et l'acide acétique, et il a ainsi obtenu la diméthylhydrazine connue. Il n'y avait aucune raison pour douter que les autres nitramines aliphatiques neutres, préparées depuis, fourniraient aussi dans leur réduction les hydrazines correspondantes, et il pourrait donc sembler superflu de réduire les autres. Cependant puisqu'on ne connaît jusqu'ici que peu d'hydrazines aliphatiques et aucune hydrazine aliphatique mixte (contenant deux alkyles différents), nous avons cru qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à combler cette lacune en préparant la méthylbutylhydrazine par la réduction de la méthylbutylnitramine. Avec cette hydrazine nous avons préparé aussi une tétrazone mixte. Nous avons étudié en même temps la méthylbutylamine qui se forme aussi dans cette réduction, et son dérivé nitrosé, tous les deux inconnus jusqu'ici.

La méthylbutylnitramine qui nous a servi pour nos expériences fut préparée en faisant réagir l'iodure de butyle normal sur le dérivé potassique de la méthylnitramine, en solution méthylalcoolique à l'ébullition pendant cinq à six heures. L'emploi du dérivé potassique sec et de l'alcool méthylique absolu semblait ne présenter aucun avantage sur celui de l'alcool méthylique ordinaire et de la potasse caustique avec la

---

[1]) Ce Rec. T. III. p. 427.

nitramine. Nous avons donc d'ordinaire fait réagir sur une partie de nitramine et une de potasse caustique, dissoute dans 2.5 p. d'alcool méthylique, 2.6 p. d'iodure de butyle normal. Après le chauffage l'alcool fut chassé par distillation et le résidu lavé avec une solution de potasse caustique, pour enlever la méthylnitramine non entrée en réaction, puis dissout dans l'éther. La solution éthérique, séchée avec du carbonate de potassium fondu et distillée, laissa la méthylbutylnitramine qui fut distillée dans le vide. Son point d'ébullition variait selon la pression ; son poids spécifique et son odeur étaient absolument les mêmes que ceux de la méthylbutylnitramine, décrite par M. H. van Erp, [1]) et obtenu dans l'action de l'iodure de méthyle sur la butylnitramine potassique. Aussi sa décomposition par chauffage avec une lessive potassique fournit les mêmes résultats, ainsi que nous l'avons déjà dit p. 225 de ce Tome. Déjà M. van Erp avait indiqué [2]) que la méthylbutylnitramine se se congèle pas à — 30° ; nous l'avons soumise maintenant à un froid plus intense dans le cryogène, et nous avons réussi à la solidifier. Son point de fusion semble être situé à environ — 60°.

La réduction de la méthylbutylnitramine a été faite en solution aqueuse avec l'acide acétique et la poudre de zinc. D'une série d'opérations, ayant pour but d'apprendre les conditions les plus avantageuses, c'est à dire fournissant le plus d'hydrazine et le moins d'amine, il résulte qu'en prenant 25 gr. de la nitramine avec 200 gr. d'eau et 125 gr. d'acide acétique, et en maintenant la température entre 0° et 10°, pendant qu'on y ajoute par petites quantités à la fois 125 gr. de poudre de zinc dans l'espace d'environ cinq heures, le rendement est assez satisfaisant. Quand tout le zinc est ajouté on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps ; l'odeur caractéristique de la nitramine disparaît alors complètement. On filtre et on lave le résidu du zinc avec de l'eau, puis on ajoute au liquide une forte solution de soude caustique, jusqu'à ce que l'hydroxyde de zinc qui se précipite d'abord se redissolve. On

---

[1]) Ce Rec. T. XIV. p. 29.

[2]) l. c.

distille alors jusqu'à ce que le distillé ne réduise plus la liqueur de Fehling, et on le recueille dans l'acide chlorhydrique. On évapore la solution acide et l'on mêle son résidu avec de la chaux sodée, puis on distille en recueillant ce qui passe sur de la potasse caustique concassée. En le redistillant ensuite, il passe entre 90° et 128° environ 16 à 17 gr. dont un quart environ avant 118°.

Comme il nous parut difficile, sinon impossible, de séparer completement l'amine de l'hydrazine par des distillations fractionnées, nous avons cherché un autre mode de séparation. Après quelques essais infructueux avec d'autres corps nous avons trouvé un moyen dans l'éther oxalique ; celui-ci pourrait donner avec la méthylbutylhydrazine l'oxalméthylbutylhydrazide, avec la méthylbutylamine l'éther éthylique de l'acide méthylbutyloxamique, corps dont on pouvait admettre que les propriétés seraient assez différentes pour permettre une séparation, et dont on pourrait regagner facilement l'hydrazine et l'amine.

En effet, en mêlant les produits de la réduction de la méthylbutylnitramine avec un peu moins que leur poids d'éther oxalique, le mélange s'échauffe de lui-même après quelque temps, et dépose après s'être refroidi de petits cristaux. Ordinairement pour accélérer la réaction nous avons chauffé au bain-marie pendant trois heures, et après le refroidissement complet nous avons essoré à la trompe la masse cristallisée qui s'était produite, puis nous l'avons lavée avec un peu d'alcool, comprimée entre du papier buvard et recristallisée par l'alcool bouillant. Un dosage d'azote fournit le résultat suivant : 0.2313 gr. donnèrent 42.1 c. c. d'Az à 14° et 764 m. m. de pression, réduite à 0° ; donc trouvé 21.53 p. 100 d'Az, calculé pour $C_{10}H_{26}Az_4O_2$ 21.7 p. 100.

L'oxalméthylbutylhydrazide $(CO.AzH.AzCH_3.C_4H_9)_2$ est une substance incolore, bien cristallisée, assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther et surtout dans l'eau qui la précipite de la solution alcoolique saturée à froid. Son point de fusion se trouve à 156°.

C'est au moyen de ce corps que nous avons facilement obtenu

le produit principal de la reduction de la méthylbutylnitramine, savoir la méthylbutylhydrazine. Pour cela nous l'avons fait bouillir avec une forte solution aqueuse de potasse, et ensuite nous avons distillé cette solution jusqu'à ce que le distillat ne réduisît plus la liqueur de Fehling. Nous l'avons recueilli d'abord dans de l'acide sulfurique faible, et évaporé la solution acide que nous avons redistillée avec un excès de potasse. Le produit fut recueilli sur des fragments de potasse et distillé encore deux fois de la même façon ; à chaque fois le point d'ébullition monta un peu ; enfin, lorsque tout passa entre 126° et 128° sous une pression de 756 m. m., on l'enferma dans un tube avec de l'oxyde de baryum et on l'abandonna ainsi pendant deux jours. Puis nous l'avons distillé sous une plus faible pression, parce qu'il nous semblait que dans la distillation sous pression ordinaire il se formait une trace d'un gaz (peut-être de l'ammoniaque). Sous une pression de 38 m. m. l'hydrazine distillait de 50°.5—51°, le bain étant à 75° et le thermomètre complètement dans la vapeur.

L'analyse fournit les résultats suivants : 0.3180 gr. donnèrent 0.6820 gr. de CO_2 et 0.3968 gr. de H_2O ; 0.1746 gr. donnèrent 41.9 c. c. d'Az à 21° et 762 m. m. de pression, réduite à 0° ; donc trouvé C 58.49, H 13.83, Az 27.37 ; la théorie exige pour $CH_3 . C_4H_9 . Az . AzH_2$: C 58.82, H 13.72, Az 27.45.

La méthylbutylhydrazine constitue un liquide incolore d'une odeur rappelant celles des amines aliphatiques. Son poids spécifique est de 0.8092 à 15°. Elle est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son chlorhydrate est excessivement hygroscopique, de sorte qu'il est bien difficile de l'obtenir à l'état cristallisé. Nous y avons réussi cependant en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution éthérique ; d'abord il se précipite à l'état liquide, mais il finit par se cristalliser en fines aiguilles réunies en barbe de plume. Son chloroplatinate cristallise, mais difficilement.

L'oxydation de la méthylbutylhydrazine a été effectuée tant en solution aqueuse qu'en solution éthérée ; c'est la dernière qui nous parut donner le meilleur résultat à cause de la solubilité de la tétrazone dans l'éther. On ajoute à la solution

éthérique de l'hydrazine, refroidie avec de l'eau, par petites quantités à la fois et en agitant fortement, de l'oxyde jaune de mercure qui est réduit immédiatement avec dégagement de chaleur. De temps en temps on laisse se déposer le magma mercuriel, et on essaye quelques gouttes de la solution claire dans un petit tube avec de l'oxyde, pour reconnaître si la réaction est terminée. Il fallait un peu plus d'oxyde que n'en exige le calcul. La solution, abandonnée à elle-même pendant quelques heures, fut filtrée et l'éther évaporé. Le résidu est une substance huileuse, jaunâtre qui, séchée dans un exsiccateur, était d'un poids presque égal à celui de l'hydrazine employée. Le rendement est donc presque théorique. Ce liquide se laisse distiller sans décomposition sensible sous une pression de 18 m. m. Il passe alors de 119°—120°, le thermomètre plongé dans la vapeur, le bain étant à 160° ; sous 19 m. m. de pression, le bain étant à 165°, il passait de 120°—123°.

L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants : 0.2691 gr. donnèrent 0.5879 gr. de CO_2 et 0.2974 gr. de H_2O ; 0.1477 gr. donnèrent 35 c. c. d' Az à 15° et 772 m. m. de pression, réduite à 0°, donc trouvé C 59.56, H 12.26, Az 18.16 p. 100, tandis que la théorie exige pour $C_{10}H_{24}Az_4$: C 60, H 12, Az 28.

La méthylbutyltétrazone est un liquide incolore, doué d'une faible odeur douce et alcaline à la fois ; à —20° elle ne se solidifie pas encore. Son poids spécifique, déterminé dans un petit picnomètre, est de 0.8798 à 15°. Elle est très peu soluble dans l'eau ; sa réaction est alcaline au papier de tournesol ; les acides minéraux la décomposent avec dégagement de gaz. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même à l'ébullition. Avec une solution d'azotate d'argent elle donne immédiatement une coloration brune, avec dégagement de gaz ; après quelques jours la solution s'éclaircit et le dépôt grisâtre semble être de l'argent métallique, car il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. Nous avons essayé plusieurs fois d'obtenir un picrate, mais toujours en vain ; il semble qu'une décomposition avec dégagement de gaz se produise. Il en est de même pour le chlorure de platine.

Tous les liquides mères obtenus dans la séparation par

l'éther oxalique du mélange d'hydrazine et d'amine, produit par la réduction de la méthylbutylnitramine, dans lesquels nous présumions la présence de l'éther méthylbutyloxamique, furent bouillis pendant quelque temps avec une forte solution de potasse, puis distillés en recueillant ce qui passait dans l'acide sulfurique faible. La solution sulfurique fut évaporée, mais elle ne se cristallisa point ; on la distilla donc de nouveau avec de la potasse en recueillant les vapeurs dans l'acide chlorhydrique. Cette solution fut évaporée et se cristallisa, mais très mal ; les cristaux ne se formaient que dans un sirop tellement épais qu'une séparation mécanique était complètement impossible ; aussi était-il très hygroscopique. C'était encore toujours un mélange, réduisant fortement la liqueur de Fehling, contenant de l'hydrazine. Il est donc très probable que dans la séparation par l'éther oxalique nous n'avons pas employé assez d'oxalate, ou que celui-ci ou l'éther méthylbutyloxamique sont des dissolvants pour l'hydrazide. Quoi qu'il en soit, toutes nos tentatives pour séparer les deux chlorhydrates avec des dissolvants ont échoué. Nous résolûmes donc de sacrifier l'hydrazine et de la transformer en amine au moyen d'acide azoteux et, pour être sûrs que l'amine ne contiendrait plus d'hydrazine, nous avons employé un tel excès d'azotite de sodium, que l'amine elle-même se transforma en nitrosamine. En ajoutant à la solution aqueuse des deux chlorhydrates et de l'azotite de l'acide chlorhydrique faible, un dégagement de gaz se produisit, signe de la destruction de l'hydrazine et une huile jaunâtre, la nitrosamine, vint surnager. Nous avons dilué le liquide avec de l'eau et distillé. Comme une grande partie de la nitrosamine restait dissoute dans l'eau qui passait, et qui était acide, nous avons, après en avoir enlevé la couche surnageante, neutralisé cette solution avec du bicarbonate de sodium, saturé par du chlorure de sodium, puis épuisé avec de l'éther qui, après évaporation, fournit le reste. Enfin nous avons fait bouillir cette nitrosamine avec de l'acide chlorhydrique, dans laquelle elle est très soluble, probablement parce qu'elle s'y combine. Nous avons continué l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur de menthe qui est propre à la nitrosamine ne fût plus perceptible, quand on saturait

quelques gouttes du liquide avec de la potasse, mais eût fait place à une odeur d'amine. La solution fut alors évaporée, et le résidu distillé avec de la potasse solide. L'amine ainsi obtenue fut encore deux fois redistillée sur de la potasse, puis avec un petit morceau de sodium.

L'analyse démontra qu'elle était assez pure. 0.1993 gr. donnèrent 0.5021 gr. CO_2 et 0.2752 gr. H_2O ; 0.1846 gr. donnèrent 25.4 c. c. d' Az à 18° et 774 m. m. de pression, réduite à 0° ; donc : trouvé 68.69 p. 100 C, 15.30 H, 16.25 Az ; calculé pour $C_5H_{13}Az$: 68.96 p. 100 C, 14.94 H et 16.09 Az.

La méthylbutylamine est un liquide incolore d'une faible odeur ammoniacale, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur, dans l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition sous une pression réd. à 0° de 746 m.m. est de 90°.5 à 91°.5, le thermomètre dans la vapeur. Son poids spécifique est de 0.7375 à 15°. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition. Il pourrait sembler superflu de mentionner cette propriété négative, mais Züblin[1]) a prétendu que la butylamine normale a cette propriété curieuse. Si cela était vrai, on pouvait aussi s'y attendre de la méthylbutylamine normale. Mais cela est faux, ainsi que nous l'avons vérifié sur un échantillon de butylamine normale préparée par M. van Erp. [2]) *La butylamine normale ne réduit pas non plus la liqueur de* Fehling.

Le chlorhydrate de la méthylbutylamine est très soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et éthylique, soluble dans le chloroforme, mais beaucoup moins dans l'éther acétique, l'acétone et le benzène, à peu près insoluble dans le sulfure de carbone. Recristallisé par l'acétone bouillante, il forme des plaques très minces dont le point de fusion se trouve de 170°—171°. Il est très hygroscopique ; 0.4597 gr. fournirent 0.5293 gr. AgCl ; il contient donc 28.47 p. 100 de chlore, la théorie exige 28.74 p. 100.

Son chloroplatinate qui est facilement soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et non dans l'éther, forme par cristal-

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin 10, p. 2084.

[2]) Ce Rec. T. XIV, p. 15.

lisation spontanée d'une solution aqueuse des faisceaux de fines et longues aiguilles d'une couleur jaune orange. A 203° il fond en se décomposant. Séchés à 110° 0.1934 gr. donnèrent 0.0650 gr. de platine, donc 33.60 p. 100 ; la théorie exige 33.31 p. 100.

Si l'on compare les points d'ébullition indiqués pour les amines secondaires contenant le groupe méthyle, c'est à dire diméthylamine 7°.2—7°.3, méthyléthylamine 34°—35°, avec celui que nous avons trouvé pour la méthylbutylamine 90°.5—91°.5, on voit qu'on pourra prédire avec assez de certitude le point d'ébullition de la méthylpropylamine non connue encore. Car, tandis, que la différence entre les deux premiers est d'environ 28°, la différence entre les deux autres est de deux fois 28° ou 56°. Le point d'ébullition de la méthylpropylamine différera donc de 28° avec celui de la méthyléthylamine, et autant avec celui de la méthylbutylamine, et se trouvera donc de 62°—63°.

Enfin nous avons transformé de nouveau une partie de l'amine en nitrosamine, parce que cela nous intéressait de savoir si le produit intermédiaire, à savoir l'azotite, pourrait s'obtenir. Pour cela le chlorhydrate fut dissout dans très peu d'eau, et à cette solution on ajouta de l'azotite de sodium sec, pulvérisé; après quelque temps on put remarquer l'odeur de menthe. Il s'était formé un dépôt qu'on sépara par filtration ; ce dépôt paraît ne pas être autre chose que du chlorure de sodium ; en tout cas il n'était pas l'azotite cherché. Par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique le liquide sépara immédiatement une couche de nitrosamine. On le dilua avec de l'eau et on distilla, puis le distillat fut neutralisé et épuisé par l'éther, ainsi qu'il a été dit pour la nitrosamine brute. Le rendement était presque celui que le calcul exige.

Un dosage d'azote démontra la pureté ; 0.2419 gr. donnèrent 49.9 c. c. d' Az à 16°.5 et 765 m. m. réd. à 0° ; donc 24.14 p. 100 d'Az, calculé 24.13 p. 100.

La méthylbutylnitrosamine est un liquide jaune. Son odeur ressemble à celle de la méthylbutylnitramine, une odeur de menthe. Elle est un peu soluble dans l'eau, et se mêle à chaque proportion avec l'alcool et l'éther. Elle se dissout facilement et avec dégagement de chaleur dans l'acide chlorhydrique. Son poids spéc., déterminé dans un petit picnomètre, est de 0.9360 à 15°. Sous une pression de 15 m. m., le bain étant de 120°—125°, elle bout de 84°—85°, le thermomètre entièrement dans la vapeur. Sous une pression de 767 m. m. le point d'ébullition se trouve de 199°—201°, sans décomposition sensible.

Traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique sa solution réduit fortement la liqueur de Fehling, sans doute à cause de l'hydrazine produite. Elle donne la réaction de Liebermann dans les mêmes conditions que les autres nitrosamines aliphatiques.

Leide, 14 Decembre 1895.

L'action d'une lessive potassique sur les nitramines,

PAR M. H. VAN ERP.

M.M. J. Thiele et A. Lachman viennent de publier dans Livr. 3 T. 288 des Annales de Liebig un travail, où sont consignés des résultats remarquables de l'action des alcalis sur les nitramines.

Ainsi l'on trouve p. 269 et 270, que les nitramines du type $R_2 Az - Az O_2$[1]), dans lesquelles R est un radical hydrocarboné, décomposées par une lessive potassique, donneraient de l'amine et de l'acide azotique, fait constaté par les chimistes nommés entre autres pour la diméthylnitramine.

A la p. 271 est cité mon travail „Sur les nitramines aliphatiques" (ce Rec XIV p. 1—52), dont j'eus l'honneur de faire parvenir un exemplaire à M. le Prof. Thiele. Cette citation fait supposer, que M. Thiele a bien parcouru ce mémoire, duquel un chapitre spécial (p. 45) traite du thème, indiqué à la tête de cette communication.

J'y ai démontré d'une manière rigoureuse, que les produits de décomposition sont : l'acide azoteux, la monométhylamine, l'acide formique, et probablement l'alcool méthylique. J'ai trouvé aussi une trace de diméthylamine, environ un centième de ce qui aurait dû se former, si réellement une décomposition en acide azotique et diméthylamine eût eu lieu.

Ce résultat a été confirmé par de nouvelles expériences, ce Rec XIV p. 235 et suiv. ; dans une séance de l'association des naturalistes Allemands à Lübeck (16 Sept. 1895) j'ai traité ce sujet.

---

[1]) Le texte contient $R_2 . A z O_2$, probablement par erreur d'imprimerie.

Du reste, la majorité des nitramines du type $R_2 Az — AzO_2$, examinées jusqu'ici, soit par moi-même, soit en coopération avec M. le Prof Franchimont, a donné un résultat analogue.

Comment expliquer cette différence ? Serait-il possible, que M.M. Thiele et Lachman entendent par chauffage avec une lessive potassique une fusion avec de la potasse ? [1]) Cela n'est nullement nécessaire pour décomposer la diméthylnitramine.

Il est évident, que ces Messieurs se sont laissé induire en erreur en recherchant l'acide azotique ; je présume que la même méthode leur a servi, qu'ils recommandent pour leur „Nitraminreaction", à savoir l'emploi du sulfate ferreux. Il va sans dire, que c'est ainsi l'acide azoteux qui réagit sur le sulfate, et que, en présence d'une grande quantité d'acide azoteux, il est difficile sinon impossible de trouver une trace azotique par ce réactif.

La présence de l'acide azoteux en quantité prédominante a été démontrée par la quantité abondante d'iode, qu'il met en liberté de l'iodure de potassium, en présence, non d'acide sulfurique, mais d'un excès d'acide acétique fa ble.

Pour ne rien dire encore de leur „Nitraminreaction", qui repose aussi sur l'emploi du sulfate ferreux, je me borne à faire savoir, que les recherches concernant l'action de l'acide sulfurique fort sur les nitramines, mentionnées p. 229 de ce Rec., déjà commencées par M. le Prof. Franchimont, il y a environ deux ans, et non terminées encore, seront continuées par nous.

Leide, 29 Dec. 1895.

---

[1]) Voir p. 292 de leur travail.

Sur la d-mannose cristallisée,

PAR *M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

La mannose n'est connue jusqu'ici qu'à l'état de sirop avec $[\alpha]_D = +14°$ (environ). Après plusieurs efforts infructueux, j'ai réussi à obtenir ce sucre à l'état cristallisé, sous forme de prismes qui ne sont que peu hygroscopiques. La solution aqueuse est multirotatoire. La rotation spécifique est l'évogyre au début ; devenue constante, elle est dextrogyre. Les propriétés de la mannose cristallisée et les particularités, concernant sa préparation, seront publiées bientôt dans ce Recueil.

Amsterdam, Janvier 1896.

Laboratoire de l'Etat.

EXTRAITS.

Sur l'éthérification de l'acide mellique et les deux acides hydromelliques,

PAR *M.* I. VAN LOON[1]).

L'auteur a vérifié d'abord le fait constaté par Wöhler et Schwarz, que l'acide mellique, traité en solution alcoolique avec du gaz chlorhydrique, ne s'éthérifie pas. Il étendit ensuite ce procédé aux deux acides hexahydromelliques isomériques considérés jusqu'à présent comme étant les formes cis et trans de l'acide cyclohexanehexacarbonique (nomenclature nouvelle). De ces deux corps un seulement s'éthérifie, à savoir l'acide isohydromellique (acide trans), ne formant du reste pas d'éther neutre, mais un éther a c i d e, ce qui fut aussi constaté par l'analyse d'un sel d'argent, obtenu de cet éther acide. Parce qu'il n'y a qu'un C O O H qui s'éthérifie dans les dites conditions, l'auteur est enclin à admettre, que dans l'acide isohydromellique un C O O H a passé de la position cis à la position trans, de sorte que l'acide isohydromellique pourrait être représenté ainsi (le cyclohexane étant donné par le schéma d'une ligne verticale :

[1]) D. ch. Ges. T. 28, p. 1270 (1895).

```
H —|—COOH
H —|—COOH
H —|—COOH
COOH —|—H
H —|—COOH
H —|—COOH.
```

E. M.

Représentation graphique des systèmes hétérogènes avec une jusqu'à quatre substances et de leur transformation chimique,

PAR *M.* H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

Il y a quelques années [2]), l'auteur tâcha de grouper plus ou moins les systèmes hétérogènes d'après la relation entre le nombre des phases et des corps constituants. Une étude ultérieure de l'auteur [3]) fut de nature plutôt théorique. Le but principal de ce mémoire est de compléter le tout, en fixant l'attention sur quelques points, concernant d'abord la méthode graphique pour des équilibres hétérogènes, surtout pour des systèmes avec quatre corps, mais concernant aussi le choix de ces corps.

Tout en débutant par des systèmes avec deux et trois composants, ce mémoire traite plus amplement des systèmes avec quatre composants. La méthode graphique proposée ne se laisse guère expliquer sans figures, et on renvoie pour cela au mémoire original. Quant au choix des composants, l'auteur insiste surtout sur ce qu'ils doivent pouvoir se trouver dans des relations différentes. [4]) C'est ainsi p. e. qu'un système

---

[1]) Z. f. phys. Ch. T. 15, p. 145 (1894).

[2]) Ce Recueil T. VI, p. 262—355.

[3]) Z. f. phys. Ch. T. 12, p. 359.

[4]) Voir sur ce sujet: „Thermodynamische Studien von J. W. Gibbs (traduit par W. Ostwald), p. 115 (1892), et encore le mémoire déjà cité: ce Rec. T. VI, p. 266. E. M.

H I, H et I a pour composants H et I, en supposant que du H I puisse se former. Un système p. e. de H_2O et N a C l n'a que deux composants, à savoir H_2O et N a C l, quand les conditions sont telles que ces substances ne changent p a s de composition. Le nombre des composants peut donc en devenir un autre, selon les conditions de réaction. Le système H_2O et SO_3, par conséquent de deux composants dans des circonstances ordinaires, pourrait donner lieu, à une température relativement élevée, à un système de trois composants, notamment H_2O, SO_2 et O. On renvoie d'ailleurs pour les détails au mémoire original, et aussi quant à la partie traitant de systèmes avec transformation chimique.

E. M.

Etats d'équilibre entre des phases liquides et solides du système: eau, acide chlorhydrique et perchlorure de fer,

PAR *M.M.* H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM ET T. A. H. SCHREINEMAKERS[1]).

Le but de cette étude est d'agrandir nos connaissances concernant les équilibres qui peuvent exister entre une phase l i q u i d e et une ou deux phases s o l i d e s dans des systèmes de t r o i s corps (composants), cette étude faisant suite à celle qui fut publiée dans un mémoire antérieur [2]). Dans le système $FECl_3$, H C l et H_2O, étudié dans le mémoire présent, les phases solides ont un point de fusion facile à déterminer, ce qui est de grande importance pour l'étude des états d'équilibre. Ceci ressort du reste de l'étude faite par l'un des auteurs, avec des systèmes (hétérogènes) de deux corps. Dans le cas qui nous occupe, les combinaisons chimiques formées par les solutions (à examiner) sont : le perchlorure de fer, celui-ci combiné avec de l'acide chlorhydrique, chacun d'eux étant encore combiné avec de l ' e a u, et offrant des

---

[1]) Z. f. phys. Ch. T. 15, p. 588 (1894).

[2]) l. c. T. 12, p. 359.

points de fusion à déterminer sans difficulté (voir plus bas). Quant aux combinaisons ternaires de $FeCl_3$, HCl et H_2O, on connaissait déjà le composé $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$, et les auteurs on fait connaître en outre $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 8H_2O$ et $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 12H_2O$ (différant seulement par la teneur en eau de cristallisation), avec des points de fusion + 45.7°, — 3° et — 6°.

Les auteurs décrivent en détail le mode de préparation de ces trois substances qui occupent une place importante dans le sujet en question. La composition des solutions étant pour ce travail d'une importance capitale, les auteurs donnent un aperçu des méthodes analytiques suivies. Les solutions aqueuses sont faites à une même température et à des températures différentes, dans des conditions différentes quant au choix de phases solides. C'est ainsi qu'on a pu construire des isothermes de solution, ayant rapport au perchlorure de fer comme tel, et de celui-ci combiné avec de l'acide chlorhydrique, ces (deux) combinaisons étant du reste sous forme d'hydrates divers. On comprend que la complication qui en ressort ne laisse guère à désirer. Les auteurs ont construit une table, représentant tous ces isothermes de solution sur une surface plane, prenant pour coordonnées (rectangulaires) la teneur en perchlorure de fer et en acide chlorhydrique (tous deux en nombre de molécules $FeCl_3$ et HCl sur 100 mol. de H_2O). En partant de cette table ou plutôt des données de cette table, on a construit une figure dans l'espace, en prenant pour troisième coordonnée la température. Cette table peut être considérée comme étant une projection de la dite figure (du reste empruntée à la table, comme nous l'avons dit). La figure plane contient un grand nombre de courbes ; celle de trois dimensions en donne un aperçu plus attrayant, comme résultante d'un travail long exécuté avec le soin qu'il mérite. Pour en dire davantage nous aurions besoin de quantité de figures et d'un exposé détaillé ; nous sommes donc obligés de renvoyer au mémoire original, dont la lecture seule demande une étude, tant il est riche en résultats analytiques et en considérations théoriques.

E. M.

La tension de solution comme moyen pour déterminer le point de transition,

PAR M. I. VERSCHAFFELT[1]).

Quand deux systèmes peuvent se transformer l'un dans l'autre, et que l'un de ces systèmes peut exister seulement au-dessus d'une température déterminée, et l'autre au-dessous de cette température, celle-ci coïncide avec le point de transition (à comparer en quelque sorte avec le point de fusion). Les deux systèmes étant solubles dans un même liquide, on n'a qu'à déterminer leur degré de solubilité à des températures différentes, et le point d'intersection des deux courbes de solution est le point de transition, répondant à la dite température, à laquelle la transformation peut se réaliser. La méthode donnée, pour déterminer le point de transition, n'est qu'un cas spécial de la méthode dite d'identité, les solutions dans ce point étant parfaitement identiques. Au lieu de la solubilité, on peut donc aussi bien se servir de la tension des deux solutions saturées (celui-ci n'étant qu'un autre cas de la méthode d'identité), qui est la même pour le point de transition (comme c'est le cas avec la concentration). Si la transformation consiste dans la perte d'eau d'un sel hydraté et la formation d'un sel moins hydraté, on peut encore se servir de la tension de la solution p. e. aqueuse saturée, en même temps que de la tension de dissociation du sel, à des températures différentes, pour déterminer le point de transition, dans lequel ces tensions sont égales. La différence du potentiel électrique est aussi zéro pour le point de transition. On peut encore comprendre dans la méthode d'identité celle dite de tension de solution (Nernst), qui se sert de la pression osmotique d'un liquide se dissolvant dans un autre liquide, p. e. par suite de la présence d'un sel hydraté qui cède de l'eau à ce liquide dissolvant, de sorte qu'il se forme un état d'équilibre entre le sel hydraté et cette solution (en supposant, que le sel hydraté soit insoluble dans cette solution). C'est ainsi,

[1]) Z. f. phys. Ch. T. 15, p. 437 (1894).

qu'il peut exister aussi un état d'équilibre entre une solution aqueuse saturée d'un sel et de l'eau en solution dans le liquide dissolvant (ce dernier étant supposé être insoluble dans la solution aqueuse saturée du sel).

La tension de solution pourrait être déterminée par voie osmotique, ce qui offre pourtant des difficultés ; c'est pourquoi l'auteur s'est servi de la concentration de la solution du liquide, dont dépend d'après lui à une température donnée la pression osmotique. Comme liquide dissolvant il prit l'alcool amylique, l'eau comme corps à dissoudre, et le sulfate de soude comme sel, soit hydraté, soit anhydre. Avant de pouvoir aborder le problème, il fallut pourtant connaître la solubilité de l'eau dans l'alcool amylique à des températures différentes (voir le mémoire original). Les déterminations de la solubilité conduisirent à l'équation linéaire suivante :

$$C = 0.05 \ (168 + t)$$

où C désigne la concentration à la température t sur 100 p. de la solution d'eau dans de l'alcool amylique.

Veut-on connaître la concentration d'une solution quelconque, on détermine la température à laquelle la solution, étant refroidie, se trouble.

Cette température étant du reste relativement basse, l'auteur ajoute à la solution primitive d'abord une quantité d'eau connue, et détermine alors le point où le liquide se trouble ; un calcul facile apprend la quantité d'eau présente dans la solution primitive, soit dans 100 p. du mélange d'alcool amylique et d'eau (voir à cet égard le mémoire original).

Il s'agissait à présent de faire l'application de la méthode dite de tension de solution, pour déterminer le point de transition pour la réaction :

$$Na_2SO_4 . 10 H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10 H_2O,$$

déterminé déjà du reste d'après diverses méthodes (voir le mémoire p. 449) et coïncidant avec une température de $\pm$ 33°, à laquelle les solutions saturées des sels hydraté et anhydre sont tout-à-fait identiques. Deux séries d'expériences

furent faites par l'auteur (comme l'exige p. e. de même la méthode de solubilité) avec le sel, une avec le sel cristallisé avec 10 H_2O, l'autre avec le sel anhydre.

Après avoir été réduits en poudre, chacun d'eux fut traité avec de l'alcool amylique saturé d'eau, et cela à des températures différentes, dans des conditions telles, qu'il pouvait se former de chacun d'eux une solution aqueuse saturée sous l'alcool amylique. Après l'expérience l'eau fut dosée (du mélange d'alcool amylique et d'eau) d'après la méthode donnée ci-dessus ; on calcula ensuite la teneur en eau ou la concentration sur 100 p. (du dit mélange). Pour le sel anhydre, les données répondent sensiblement à l'équation linéaire :

$$C = 4.88 + 0.04\,t$$

(C étant la concentration et t la température), et pour le sel avec 10 H_2O à l'équation :

$$C = 16.01 - 0.30\,t.$$

Un calcul facile donne $t = 32.74°$ pour la température répondant au point d'intersection, qui est le point de transition, donc d'accord avec ce qu'ont donné d'autres méthodes.

En suivant le même principe, l'auteur a aussi déterminé avec de l'alcool amylique ce qu'on peut appeler la solubilité de dissociation de l'eau de cristallisation du sel, celui-ci contenant soit un peu plus, soit un peu moins que 2 H_2O (sans qu'il se forme pourtant une solution saturée du sel). Il déduit des données acquises l'équation linéaire :

$$C = 1.60 + 0.14\,t$$

qui, combinée avec l'équation donnée plus haut pour la concentration (C) du sel avec 10 H_2O (formant une solution aqueuse saturée sous l'alcool amylique), soit

$$C = 16.01 - 0.30\,t$$

donne pour la température, coïncidant avec le point de transition $T = 32.75°$, ce qui ne laisse guère à désirer. Il suit encore du résultat de ces dernières données, que la tension de dissocia-

tion est indépendante de la teneur du sel en eau de cristallisation, comme cela avait été déjà énoncé par M. Lescoeur.

L'auteur finit son intéressant travail en tâchant de se faire une idée de la grandeur moléculaire de l'eau, dissoute dans de l'alcool amylique, soit en présence d'eau, soit d'une solution saturée de sel hydraté ou anhydre, ou du sel hydraté, prenant, entre autres, comme base l'équation :

$$\frac{d\, l_n C}{d\, T} = \frac{i\, q.}{2\, T^2}\,.$$

Il arrive au résultat, qu'il y a généralement polymérisation des molécules d'eau gazeuse (soit H_2O), pouvant aller environ jusqu'à $(H_2O)_4$ ($i = 4$ alors), et peut-être davantage, dépendant en premier lieu de la concentration de la solution (alcool amylique et eau) [1]).

E. M.

Sur les cristaux mixtes de chlorure cobaltique et chlorure manganique,

PAR M. W. STORTENBEKER [2]).

En laissant cristalliser des solutions aqueuses de chlorure cobaltique et chlorure manganique dans des proportions diverses, l'auteur obtenait des cristaux rouges et des cristaux violets, chacun d'eux contenant ces deux composants en quantités variables. C'étaient donc probablement des cristaux mixtes. Les analyses démontrèrent que le sel rouge est formé de $COCl_2 . 6 H_2O$ et de $MnCl_2 . 6 H_2O$, et le corps violet de $COCl_2 . 4 H_2O$ et de $MnCl_2 . 4 H_2O$, Après

---

[1]) Voir à l'égard de cette partie du mémoire une note de M. J. H. van 't Hoff dans Z. f. phys. Ch. T. 16, p. 416.

[1]) Z. f. phys. Ch. T. 16, p. 250 (1895). Communiqué d'abord en extrait dans la séance de l'académie royale des sciences à Amsterdam du 30 Décembre 1893.

un aperçu historique général de ce sujet, l'auteur donne une description des composants $CoCl_2 . 6 H_2O$ et $MnCl_2 . 4 H_2O$, ayant tâché en vain de se procurer $MnCl_2 . 6 H_2O$ et $CoCl_2 . 4 H_2O$ (probablement, parce que ces deux derniers sont peu stables), pour faire connaître ensuite les conditions dans lesquelles les deux sortes de cristaux mixtes peuvent être préparés.

Quant aux cristaux mixtes de couleur rouge, ils peuvent prendre naissance dans des solutions qui contiennent sur 1 mol. $CoCl_2$ jusqu'à 5 mol. $MnCl_2$. Ils sont isomorphes avec $CoCl_2 . 6 H_2O$, en présentant toutefois quelques différences dans leur forme cristalline, quand la teneur en manganèse augmente. Des mesures cristallographiques viennent à l'appui de cette assertion qui est rendue probable aussi par des données analytiques, et qui est d'accord avec ce qu'exige le calcul, en supposant qu'on ait entre les mains des cristaux mixtes.

Les cristaux mixtes de couleur violette peuvent se former spontanément de solutions, contenant plus de 2 $MnCl_2$ sur 1 $CoCl_2$, et de même d'autres solutions, ne différant pas beaucoup en composition, en y ajoutant des cristaux du corps en question. Aussi quelques mesures cristallographiques semblent prouver l'identité en forme cristalline avec celle de $MnCl_2 . 4 H_2O$, comme les données analytiques répondent de même assez bien à ce que le calcul exige pour des cristaux mixtes de $CoCl_2 . 4 H_2O$ et de $MnCl_2 . 4 H_2O$. Pour ce qui regarde les méthodes d'analyse chimique, on renvoie au mémoire original.

Pour décider la question si vraiment deux séries de cristaux mixtes se présentent ici, l'auteur s'appuie surtout sur les travaux de M. Bakhuis Roozeboom à cet égard, selon lequel une étude de l'équilibre hétérogène du système pourrait faciliter une conclusion. D'après M. Bakhuis Roozeboom des cristaux mixtes se comportent comme étant une phase de composition variable. Il s'ensuit, que pour avoir un équilibre chimique hétérogène complet, il faut encore, outre une solution, une deuxième phase solide, soit p. e. un second genre de cristaux mixtes. En supposant que cela se réalise, il se peut, qu'il se présente une lacune dans la formation des cristaux mixtes,

ou qu'une telle lacune ne se montre pas. En cas de la lacune, les deux phases des deux sortes de cristaux mixtes (qui sont présents) en forment les limites. Mais dans l'exemple qui nous occupe, il se pourrait, que des phases solides telles que $CoCl_2$ et $MnCl_2$ hydratés avec 6 H_2O et 4 H_2O se déposent. Afin de s'en convaincre, l'auteur analysa les dépôts et les solutions coexistantes, en travaillant du reste dans des conditions déterminées, p. e. à 15°—20° (à pression constante) ; la dernière supposition ne s'accorde cependant pas avec les faits, les dépôts formés étant toujours l'une ou les deux sortes de cristaux mixtes. En renvoyant à la table qui contient les résultats de ces données analytiques, relevons seulement, qu'à 15° on peut avoir une solution de la même composition pour les deux sortes de cristaux mixtes, la composition, de ces trois phases étant :

$CoCl_2 \sim 2.0\ MnCl_2 \sim 29.0\ H_2O$ (solution)
$CoCl_2 . 6\ H_2O + 0.59\ MnCl_2 . 6\ H_2O$ (rouge
$CoCl_2 . 4\ H_2O + 2.9\ MnCl_2 . 4\ H_2O$ (violet).

Pour atteindre ce résultat, il faudrait quelques artifices ; afin d'éviter p. e. la formation de solutions sursaturées, on devrait ajouter une petite quantité des deux sortes de cristaux mixtes (la solution des cristaux violets surtout prend volontiers l'état de sursaturation).

En partant des données de la table, l'auteur a construit pour les cristaux mixtes deux courbes, en prenant comme coordonnées la composition de la solution et celle de l'une ou l'autre des deux sortes de cristaux mixtes. D'après lui, il n'y aurait probablement pas de lacune, bien que les courbes fassent encore défaut en partie.

Le composé $MnCl_2 . 4\ H_2O$, dont il est question plus haut, se nomme la modification α, pour la distinguer de la modification $MnCl_2 . 4\ H_2O$ β qui, d'après Marignac, est isomorphe avec $FeCl_4 . 4\ H_2O$. L'auteur réussit, comme il semble, à obtenir des cristaux mixtes de $MnCl_2 . 4\ H_2O$ (β) et $CoCl_2 . 4\ H_2O$; ce dernier sel serait la modification β, l'autre $CoCl_2 . 4\ H_2O$ (voir plus haut) étant la modification α.

L'auteur donne encore quelques données quant aux composés

hydratés de $CoCl_2$, et enfin quelques considérations concernant la partie essentielle de ce travail qui est une contribution de plus pour le domaine de l'isomorphisme.

E. M.

Sur la quantité et la nature du soi-disant ozone, formé par oxydation lente du phosphore,

PAR *M.* I. H. VAN 'T HOFF[1]).

La vitesse d'oxydation du phosphore, du soufre et de l'aldéhyde étant, d'après les recherches de M. Ewan, très sensiblement proportionelle à la racine carrée de la pression de l'oxygène (en travaillant au-dessous de la limite de pression, où l'oxydation est supprimée), l'auteur s'est demandé, si ce résultat ne pourrait pas trouver d'explication. En admettant la présence (dès le début), dans ces cas d'oxydation lente, d'une quantité extrêmement petite d'oxygène, soit dissociée, soit en ions, celle-ci serait proportionelle dans le sens indiqué, en cas d'un équilibre exprimé par le symbole $O_2 \rightleftharpoons 2\,O$, conception déjà donnée par M. Ewan. [2]) Ces ions étant chargés d'électricité positive ou négative, on comprend, que le corps oxydable s'empare de préférence de l'un d'eux, l'autre donnant lieu à une réaction secondaire, telle que la décoloration d'une solution d'indigo, formation d'ozone, etc. L'auteur, voulant aborder la question, fit quelques expériences, appartenant plus ou moins à deux catégories, le principe étant de déterminer l'oxygène rendu actif d'une façon quantitative, comme Schönbein l'a fait le premier.

Premier arrangement. La méthode suivie était celle de Schönbein, mais modifiée ; l'oxygène actif fut déterminé indirectement. Un ballon de capacité connue, contenant des quantités connues de phosphore et d'une solution d'indigo,

---

[1]) Z. f. phys. Ch. T. 16, p. 411.

[2]) Voir Z. f. phys. Ch. T. 16, p. 342.

fut scellé, puis agité, et enfin chauffé. Le ballon étant ouvert sous l'eau, le volume d'eau qui y pénétra fut déterminé, etc. Pour l'oxygène absorbé sur 1 P l'auteur trouva $P : O_{2 \cdot 6}$. En acceptant pour le moment l'existence de l'acide phosphatique de Pelletier et Dulong, avec la relation entre phosphore et oxygène $P : O_{2 \cdot 11}$, la quantité d'oxygène rendu actif serait 2 . 6 — 2 . 11, soit environ 0.5 ou ½ 0 (sur 1 P).

Second arrangement. La méthode suivie fut encore celle de Schönbein, modifiée p. e. en ce que, au lieu de chlorure de chaux, le permanganate de potasse fut employé pour déterminer le titre de la solution d'indigo. Au lieu de l'indigo, dissous dans de l'acide sulfurique, l'auteur se servait aussi du sulfindigotate de soude de commerce. En partant de quantités différentes de phosphore (de 44.8 jusqu'à 21.3 m.g. qui furent entièrement oxydés) dans un ballon d'une capacité d'environ ½ litre, il trouva d'une façon directe pour l'oxygène actif (sur 1 P) :

$$P : O_{0 \cdot 43}$$
$$P : O_{0 \cdot 57}$$
$$P : O_{0 \cdot 6}$$
$$P : O_{0 \cdot 6}$$

soit environ ½ 0 (sur 1 P). L'auteur suppose que la différence entre la quantité trouvée et celle de 0.5 O dépend peut-être en partie (outre de la formation d'acide phosphorique et phosphoreux) de la formation d'acide hypophosphorique, (dont la quantité est du reste relativement restreinte, d'après M. Salzer).

Le phénomène remarquable de la phosphorescence intermittente, observé par M. Joubert, a aussi attiré l'attention de l'auteur. Sous certaines conditions la phosphorescence proprement dite peut se produire (par suite de l'oxydation du phosphore), et de temps en temps la phosphorescence en flammes se montrait dans la masse (même sans l'agiter), provoquée probablement par la formation ou la présence d'acide phosphoreux.

Quand ce phénomène s'est déclaré, on trouve dans le ballon, d'après l'auteur, une substance inconnue qui supprime la

phosphorescence proprement dite. Cette substance ne peut pas être de l'ozone, celui-ci augmentant au contraire la phosphorescence ordinaire (suivant Chappuis). En ajoutant à la masse une nouvelle quantité d'indigo, la phosphorescence proprement dite se manifeste de nouveau, et ainsi de suite. L'auteur est tenté d'admettre, que la substance inconnue qui annulla la phosphorescence ordinaire est formée par des ions d'oxygène électrisés soit en +, soit en —, et que l'acide sulfurique (de la solution d'indigo) favorise la réaction (peut-être par suite d'une conductibilité électrique plus grande). Du phosphore et de l'eau seuls ne donnent pas le phénomène.

E. M.

Contribution à la théorie de l'élément de transformation sans phase métastabile,

PAR *M.M.* I. H. VAN 'T HOFF, E. COHEN et G. BREDIG [1]).

M. Cohen [2]) travailla d'abord avec l'élément dit du type (II), ayant une phase stable et une phase métastabile, plus tard avec l'élément dit du type (I) avec deux phases stables. Cette dernière disposition est préférable à la première, entre autres parce qu'il est très souvent impossible de tenir le système métastabile (assez longtemps) stationnaire à une même température que le système stable, quand la température de ce système diffère relativement beaucoup de celle de transition [3]).

L'élément de transformation (qu'on suppose être réversible) sans phase métastabile doit être représenté ainsi pour le cas étudié :

électrode réversible	solution normale de ce sel (sans phase solide)	solution saturée de ce sel, avec phase solide de ce sel	électrode réversible.

---

[1]) Z. f. phys. Ch. T. 16, p. 453 (1895).

[2]) l. c. T. 14, p. 53.

[3]) l. c. T. 14, p. 535. Des extraits détaillés des mémoires cités se trouvent dans ce Recueil T. 13, p. 464, 482.

Un sel avec 10 H_2O fut employé. Cet élément est porté graduellement à une température plus élevée, en surpassant celle de transition. On renvoie pour la partie expérimentale aux mémoires originaux cités. Le but du mémoire présent est de contrôler les données expérimentales du mémoire précédent (l. c. T. 14, p. 535) par un calcul théorique ; et cela d'une autre manière que par la voie théorique déjà suivie, pour ce qui concerne ces mêmes données, par M.M. Cohen et Bredig (l. c. T. 14, p. 542), qui obtenaient des résultats satisfaisants.

Les dites données expérimentales se reportent à trois éléments divers, savoir :

élément I la solution (sans phase solide) était normale, répondant à l'élément représenté plus haut ;
,, II celle-ci était ½ normale ;
,, III elle était ¼ normale.

Avec ces données, purement empiriques, furent construites des courbes, pour chaque élément un couple (une courbe pour les températures au dessous, et une seconde pour celles au-dessus de la température de transition), les deux courbes se rencontrant dans le point qui coïncide avec la température de transition. Les auteurs ont voulu, comme nous le disions, une fois de plus soumettre ces données à un contrôle et ils ont reconstruit, pour ainsi dire, ces courbes par voie théorique, en donnant une table théorique, à la façon de la table primitive des données expérimentales. On a fait d'abord les calculs nécessaires pour ce qui concerne l'élément III, celui-ci ayant les plus grandes forces électromotrices ; ensuite on calcula la différence entre III et I, pour déduire enfin par interpolation II. Comme base des calculs on prit l'équation (voir l. c. T. 14, p. 84) :

$$\frac{d.E}{d.T} = \frac{E - W}{T}$$

qui permet de calculer pour l'élément III la force électromotrice E à une température déterminée t, en partant de la température pour laquelle on a E = o (voir plus bas), et en connaissant la valeur de W. Mais la température répondant à E = o est la température de transition, et à celle-ci les deux

phases liquides sont égales ; l'une de ces solutions étant $\frac{1}{4}$ normale, il faut par conséquent, que l'autre ait la même concentration à la dite température. Celle-ci peut se calculer par la formule

$$\frac{d \cdot \log C}{d \cdot T} = \frac{A}{T^2}$$

(l. c. T. 16, p. 454), et on trouve celle de — 16°.2 (qui est placée sous le point cryohydratique, donc pas à déterminer expérimentalement) pour E = o.

Il reste alors le calcul de la valeur de W, afin de pouvoir calculer celle de $\frac{d \cdot E}{d \cdot T}$ (qu'on peut considérer comme sensiblement constante, quand les intervalles ne sont pas pris trop grands ; on additionne ces valeurs, la température de — 16°.2 étant prise comme point de départ), ce qui mène aux valeurs correspondantes de E et T (on renvoie pour ce qui concerne le calcul de W et d'autres calculs au mémoire original). La concordance entre la force électromotrice E, trouvée et calculée, à des températures déterminées T, est très satisfaisante, tant pour l'élément III que pour les éléments I et II.

E. M.

Contributions à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR *M.* J. W. RETGERS[1]).

Le premier de ces mémoires se compose de trois parties, dont la première (XXIII de la série) s'occupe de la relation entre la simplicité chimique et cristallographique. L'on sait déjà depuis longtemps que les éléments, tout aussi bien que les combinaisons les plus simples, appartiennent en majeure

[1]) IX. Z.f. phys. Chem. **14**, 1—54.
X. „ „ „ **15**, 529—588.
XI. „ „ „ **16**, 577—659.

partie, soit au système régulier soit au système hexagonal. La simplicité cristallographique disparaît de plus en plus avec le nombre des atomes, ce qui ressort d'un examen des combinaisons tétra- et pentatomiques. L'auteur émet l'opinion que les substances triatomiques forment pour ainsi dire la limite naturelle de la règle ; pour soutenir cette opinion il donne les tableaux de 40 éléments (85 p. 100 régul. et hexag.), de 67 substances diatomiques (88 p. 100 régul. et hexag.), et de 63 substances triatomiques (53 p. 100 régul et hexag.), tandis qu'au contraire de 673 combinaisons multatomiques 64.5 p. 100 et de 585 substances organiques 80.5 p. 100 sont orthorhombiques ou monocliniques. M. R. applique également la règle de la simplicité cristallo-chimique aux minerais, e. a. sur le groupe de la galène, du cinnabre, du sulfure de zinc, de la pyrite etc. ; il la trouve confirmée dans la plupart des cas.

La partie XXIV (p. 34) est un appendice au chapitre XXII [1]); elle traite des expériences de M. O. Lehmann sur la coloration artificielle des cristaux. L'auteur est d'opinion, que ces mélanges ne sont pas des mixtions isomorphes proprement dites, comme l'accepte M. L., mais des mélanges anormaux qu'il faut expliquer d'une façon toute différente.

„Sur les mélanges morphotropes et la théorie du feldspath", tel est le titre de la partie XXV (p. 40), écrite après que le livre classique de M. Arzruni eût paru. Elle s'occupe en majeure partie du contenu de ce livre. M. R. fait ressortir la différence entre les idées de M. A. et les siennes en ce qui concerne la notion : mixtion morphotrope, et défend sa propre conception de séparer distinctement la notion de l'isomorphie (qui se trahit par la formation de mélanges intimes cristallins) de celle de la morphotropie mal précisée encore.

Le mémoire X se compose (outre une réponse à M.F.Rinne) de deux parties ; la première (XXVI de la série totale) s'occupe de la question de l'existence de combinaisons chimiques de corps isomorphes ; elle contient un aperçu et une critique d'un grand nombre de cas de combinaisons présumées entre substances isomorphes, devancés par la thèse : la mixtion et la combi-

---

[1]) Ce Rec. **13**, 447.

naison (de corps isomorphes cristallins) s'excluent réciproquement. M. R. appelle l'attention sur la grande valeur de la thèse donnée, surtout en cas de doute. P. e. si l'on ne savait pas encore que l'Ag est isomorphe avec le Na et non avec le K, le seul fait que le premier métal donne des sels doubles avec le K et non avec le Na, suffirait à établir son isomorphisme avec le dernier. Ainsi le mercure bivalent forme des sels doubles avec le Ca, Ba, Pb, tout aussi bien qu'avec le Zn, Mg, Cu, Fe. Il n'est pas isomorphe par conséquent avec l'un d'entre eux. Ainsi M. R. en tire la conclusion, que le fait de l'existence de la combinaison SiC, découverte récemment, rend pour ainsi dire certain, que le Si et le C, quoique tous les deux réguliers et tétravalents, ne sont pas isomorphes.

M. R. fait passer la revue à tous les cas qui sont mentionnés dans la littérature, et qui pourraient être cités comme contraires à la thèse, que mixtion et combinaison s'excluent réciproquement (p. 533—548) ; le résultat en est, que des exceptions bien établies n'existent pas.

La seconde partie (XXVII) s'occupe des cas de mixtion, que peuvent présenter les vitriols du groupe du magnésium par rapport à la thèse mentionnée. La question se pose ici dans la forme : des substances isomorphes peuvent-elles engrendrer des combinaisons en proportions définies ? L'on accepte qu'il y en a, p. e.

$$2\,(Mg\,(Zn)\,SO_4 . 7\,aq.) + CuSO_4 + 7\,aq.$$

L'auteur donne le résultat d'un grand nombre d'expériences sur les mixtions cristallines de plusieurs vitriols (p. 553—578), p. e. de ceux de Co et Fe, Mg en Fe, Zn et Fe, Fe et Cu, Zn et Cu, etc. Le résultat final d'expériences nombreuses et détaillées de l'auteur a confirmé en tous points la thèse, que la mixtion isomorphe et la combinaison chimique s'excluent réciproquement.

La réponse à M. Rinne (XXVIII) est de nature polémique nous renvoyons le lecteur à l'original.

Le mémoire XI commence par une suite au n°. X, car la première partie (XXIX de la série totale) s'occupe également des exceptions de la règle, que la mixtion isomorphe et la combinaison chimique s'excluent réciproquement. L'auteur a étendu ces études à d'autres mélanges des vitriols, p. e. à ceux de Fe et Ni, Fe et Mn, Cu et Mn, et à ceux de Cd avec Mg, Zn, Fe, etc. ; puis il traite des halogénides doubles, p. e. PCl_3Br_2, $SiClBr_3$, SnCIJ. M. R. croit pouvoir envisager toutes ces substances comme des mélanges isomorphes de plusieurs halogénides.

La partie XXX de ce mémoire contient les idées de l'auteur sur la signification de la méthode d'attaque (ätzmethode) pour l'étude de l'isomorphisme. Il commence par faire ressortir amplement la grande valeur de cette méthode pour l'étude de l'isomorphie et de la chimie en général. La correspondance entre elles des figures obtenues selon cette méthode doit être considérée comme le troisième critère de l'isomorphie de deux corps. L'auteur en donne plusieurs exemples auxquels il faut renvoyer le lecteur ; il s'occupe également de plusieurs particularités intéressantes que présentent les cristaux attaqués et cassés.

„Sur quelques changements du système périodique des éléments", tel est le titre de la partie XXXI du dernier mémoire (p. 644), dans laquelle l'auteur s'occupe de l'influence que doit avoir l'isomorphisme dans ce système, et qui lui paraît ne pas être suffisamment appliqué jusqu'ici. Il lui paraît nécessaire de réunir dans le même groupe vertical les éléments isomorphes qui jusqu'ici ne le sont pas encore. Ainsi le groupe VI de L. Meyer, qui commence par l'oxygène et le soufre, doit contenir en troisième lieu les cinq éléments isomorphes Cr, Mn, Fe, Co et Ni, qui occupent p. e. la place d'un seul élément ; puis vient le Se, ensuite les quatre éléments isomorphes W, Os, Ir et Pt, et en sixième lieu le Te, etc.

L'auteur propose encore en autre changement ; il veut réunir dans le premier groupe d'éléments univalents le groupe I (celui du Li) et le groupe VII (celui du fluore) de Lothar Meyer, de sorte que H et Li, Fl et Na, Cl et K, Br et Rb

occuperaient une seule place dans ce groupe. Comme dans ce système trois places seulement ne sont pas encore occupées, le système serait à peu près complet, d'après M. R.

Dans la derrière partie XXXII (p. 654) M. R. propose de nommer „loi de Buys-Ballot" la relation entre la simplicité chimique et la simplicité cristallographique, M. van 't Hoff ayant appelé l'attention sur le fait, que ce savant est le premier qui a reconnu l'existence d'une telle règle en 1846.

L. d. B.

Sur la chaleur de combinaison de l'eau de cristallisation des composés organiques,

PAR *M.M.* W. I. JORISSEN ET E. VAN DE STADT [1]).

La chaleur de combinaison de l'eau de cristallisation ayant gagné en intérêt, depuis que M. Frowein a trouvé une très bonne concordance entre les valeurs déduites des chaleurs de dissolution d'un côté et des tensions maximales de l'autre (Ce Recueil VI, p. 95, Z. f. phys. Chem. I. p. 5), les auteurs ont calculé ces valeurs pour quelques corps organiques d'après les chaleurs de combustion.

En comparant ces valeurs avec celles qui sont déduites des chaleurs de dissolution, on est à même de juger de l'exactitude avec laquelle on peut évaluer les chaleurs de combustion au moyen de la bombe de Berthelot ou celle de Mahler.

Le tableau suivant réunit les données d'après différents auteurs [2]) pouvant servir à cette comparaison. La première colonne contient les différences entre les chaleurs de dissolution de l'anhydride et de l'hydrate correspondant, la seconde celles pour les chaleurs de combustion (pro grm-mol.).

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. N. F. 51, p. 102.

[2]) B (Berthelot), S (Stohmann), Th (Thomson), L (Longuinine), O (Osipoff), J (Jungfleisch), Mat (Matignon), Mas (Massol), (Jorissen et Van de Stadt).

Acide citrique		— 3.82 (Mas)	475.8 (L)
		— 6.43 (Th)	472.6 (L)
	Diff.	+ 2.61 cal.	3.2 cal.
Acide racémique		— 5.52 (B et J)	277.7 ± 0.4 (O)
		— 6.90 (B et J)	277.6 ± 0.8 (O)
	Diff.	+ 1.48 cal.	0.1 ± 1.2 cal.
Acide oxalique	— 2.29 (B)	— 2.26 (Th)	61.1 (S)
	— 8.49 (B)	— 8.59 (Th)	53.7 (*)
Diff.	+ 6.20 cal.	+ 6.33 cal.	7.4 cal.
Créatine		— 2.7 (Mat)	560.1 (S)
		— 2.6 (Mat)	553.4 (S)
	Diff.	+ 3.5 cal.	6.7 cal.
Lactose		+ 2.5 (*)	1351.4 (S)
		— 3.66 (B)	1345.2 (S)
	Diff.	+ 6.16 cal.	6.2 cal.
Raffinose		+ 8.38 (B)	2026.5 ± 4 (S)
		— 9.72 (B)	2019.7 ± 4 (S)
	Diff.	+ 18.10 cal.	6.8 ± 8 cal.
		+ 8.0 (*)	2026.5 ± 4 (S)
		— 9.74 (*)	2010.5 ± 5 (*)
	Diff.	+ 17.74 cal.	16 ± 9 cal.

Les auteurs se proposent de communiquer plus tard les résultats de leurs recherches sur d'autres corps organiques.

I. F. E.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Pages.

Alberda van Ekenstein (W.). Sur la d-mannose cristallisée . . . 312

—— Voyez : Bruyn (C. A. Lobry de) et Alberda van Ekenstein (W.).

B.

Bredig (G.). Voyez : Hoff (I. H. van 't), Cohen (E.) et Bredig (G.).

Bruyn (C. A. Lobry de). Préparation de l'hydrate d'hydrazine 77

—— Sur l'hydrate d'hydrazine 80

—— Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

VII. Le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées. 84

VIII. Influence du groupe méthyle sur les propriétés des groupes nitro 90

—— Dérivé ammoniacal de la d-glucose 93

—— Sur le point d'ébullition de la nitroglycérine. 126

—— Action des alcalis dilués sur les hydrates de carbone I . . 150

—— et Leent (F. H. van). Dérivés ammoniacaux de quelques sucres (lactose, maltose, galactose, xylose, arabinose, rhamnose) 129

—— et Leent (F. H. van). Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés.

IX. Sur le trinitrobenzène symétrique 144

—— et Alberda van Ekenstein (W.). Action des alcalis sur les sucres II. Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose 195

C.

Cohen (E.). Voyez : Hoff (I. H. van 't), Cohen (E.) et Bredig (G.).

D.

Pages.

Dam (W. van). Contributions à notre connaissance du dosage de l'azote dans les amines et leurs combinaisons chlorométalliques 208

Dorp (W. A. van). Voyez : Hoogewerff (S.) et Dorp (W. A. van).

Dijken (B. van). Étude comparative de la vitesse de saponification de quelques éthers composés par l'acide chlorhydrique et par la potasse caustique 101

E.

Ekker (E. H.). Sur la formation de l'hydrosulfite de sodium par le courant électrique 53

Erp (H. van). Sur les nitramines aliphatiques 1

—— L'action d'une lessive potassique sur les nitramines . . 310

—— Voyez : Franchimont (A. P. N.) et Erp (H. van).

Eykman (I. F.). Recherches réfractométriques (Suite) 177

F.

Franchimont (A. P. N.) et Erp (H. van). Contribution à la connaissance des nitramines 224

—— Les produits de réduction de la méthylbutylnitramine et quelques-uns de leurs dérivés 301

H.

Haas (R. N. de). Sur l'oxydation partielle de quelques amines secondaires et tertiaires. 159

Hoff (I. H. van 't). Sur la quantité et la nature du soi-disant ozone, formé par oxydation lente du phosphore 323

Hoff (I. H. van 't), Cohen, (E.) et Bredig (G.). Contribution à la théorie de l'élément de transformation sans phase métastabile 325

Holleman (A. F.). Sur la décomposition spontanée de l'acide thiosulfurique 66

—— Recherches sur le phénylnitrométhane 116

Hoogewerff (S.) et Dorp (W. A. van). Sur quelques dérivés de l'acide camphorique et de l'acide hémipinique 240

J.

Jorissen (I.) et Stadt (E. van de). Sur la chaleur de combinaison de l'eau de cristallisation des composés organiques . 331

L.

Leent (F. H. van). Voyez : Bruyn (C. A. Lobry de) et Leent (F. H. van).

Loon (I. van). Sur l'éthérification de l'acide mellique et les deux acides hydromelliques 313

M.

Meulenhoff (J. S.). Recherches sur quelques dérivés oxyéthyliques et vinyliques. Contribution à l'étude de la connexion entre la constitution chimique et l'action toxique 216
Mulder (E.). Étude de corps dérivés des acides tartrique et parapyruvique (Suite, Sixième Mémoire) 267
—— L'influence perturbatrice de l'acide sulfureux de la flamme de gaz de houille sur le dosage de quelques corps, et sur un moyen d'y remédier 291

R.

Retgers (I. W.). Contributions à la connaissance de l'isomorphisme XXIII—XXXII 327
Romburgh (P. van). Sur quelques combinaisons du trinitrobenzène symétrique 61
Roozeboom (H. W. Bakhuis). Représentation graphique des systèmes hétérogènes avec une jusqu'à quatre substances et de leur transformation chimique 314
—— et Schreinemakers (T. A. H.). États d'équilibre entre les phases liquides et solides du système eau, acide chlorhydrique et perchlorure de fer 315

S.

Schreinemakers (T. A. H.). Voyez : Roozeboom (H. W. Bakhuis) et Schreinemakers (T. A. H.).
Stadt (E. van de). Voyez : Jorissen (I.) et Stadt (E. van de).
Stortenbeker (W.). Sur les cristaux mixtes de chlorure cobaltique et chlorure manganique 320

T.

Treub (M.). Sur la localisation, le transport et le rôle de l'acide cyanhydrique dans le Pangium edule Reinw. 263

V.

Verschaffelt (I.). La tension de solution comme moyen pour déterminer le point de transition 317

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acide azoteux. Produit de l'action d'une lessive potassique sur la diméthylnitramine. H. van Erp. p. 46. Sur la méthylbutylnitramine normale. *id.* p. 48. Sur la benzylméthylnitramine. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 233. Sur la paranitrobenzylméthylnitramine. *iid.* p. 234.

Acide α-camphoramique. Préparation, purification et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 246—248. Sel d'argent et sel de cuivre. *iid.* p. 248.

Acide β-camphoramique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 253. Sel de sodium. *iid.* p. 254.

Acide camphorique. Sur quelques dérivés de l'acide camphorique et de l'acide hémipinique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 240—262.

[Introduction, p. 240—246. Acides camphoramiques et dérivés, p. 246—258. Acides hémipinamiques et dérivés, p. 258—262.]

Acide α-camphorméthylamique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 255.

Acide β-camphorméthylamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 256.

Acide cyanhydrique. Sur la localisation, le transport et le rôle de l'acide cyanhydrique dans le Pangium edule Reinw. M. Treub. p. 263—266.

Acide (2) cyano- (3 . 4) diméthoxy (1) benzoïque. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 259—260.

Acide (1) cyano- (3, 4) diméthoxy- (2) benzoïque. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 261—262.

Acide cyanolauronique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 249—253. Sel d'argent. *iid.* p. 251. Éther éthylique et éther méthylique. *iid.* p. 251—252. Chloroplatinate du produit de réduction. *iid.* p. 252.

Acide dihydrocyanocampholytique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 254.

Acide formique. Produit de décomposition de quelques nitramines par une lessive potassique. H. van Erp. p. 47, 49. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 237.

Acide α-hémipinamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 258—259. Sel d'argent. *iid.* p. 259.

Acide β-hémipinamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 260—261. Sel d'argent. *iid.* p. 261.

Acide hydromellique. Voyez : **Acide mellique.**

Acide mellique. Sur l'éthérification de l'acide mellique et les deux acides hydromelliques. I. van Loon. p. 313—314.

Acide parapyruvique. Voyez : **Acide tartrique.**

Acide sulfureux. L'influence perturbatrice de l'acide sulfureux de la flamme de gaz de houille sur le dosage de quelques corps, et sur un moyen d'y remédier. E. Mulder. p. 291—300.

Acide tartrique. Étude de corps dérivés des acides tartrique et parapyruvique (Suite, Sixième Mémoire). E. Mulder. p. 267—291.

[Introduction, p. 267—268. Sur le corps en lamelles, dérivé du produit soluble, p. 268—270. Sur le corps dit mamelonné, p. 270—272. Sur le corps barytique dit cristallin, dérivé des produits soluble et insoluble, p. 272—275. Sur une réaction marquante pour montrer la différence entre le corps barytique dit cristallin et le corps barytique dit en lamelles, p. 275—276. Rectification, p. 276. Produit soluble, p. 277—279. Sur la manière dont le chlore est lié dans le produit insoluble, p. 279. Modification dans la manière de traiter le disodium-tartrate d'éthyle avec le chlorure d'éthyle, p. 280. Modification dans la préparation du tartrate d'éthyle. p. 280. Suite de l'étude de l'acide parapyruvique. Composition du sel barytique neutre. p. 281. Produits de transformation de l'acide parapyruvique, p. 282—286. Partie théorique, p. 286—288. Résumé, p. 288—290.]

Acide thiosulfurique. Décomposition spontanée. A. F. Holleman. p. 66—76. Conductibilité moléculaire. *id.* p. 75—76.

Action toxique. Contribution à l'étude de la connexion entre la constitution chimique et l'action toxique. Recherches sur quelques dérivés oxyéthyliques et vinyliques. J. S. Meulenhoff. p. 216—223.

Amines. Sur l'oxydation partielle de quelques amines secondaires et tertiaires. R. N. de Haas. p. 159—176.

—— Dosage de l'azote dans les amines. Voyez : **Azote.**

Arabinose. Action de l'alcool méthylique ammoniacal. Production

d'osamine. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 140.

Azote. Contributions à notre connaissance du dosage de l'azote dans les amines et leurs combinaisons chlorométalliques. W. van Dam. p. 208—215.

B.

Benzylméthylnitramine. Préparation, propriétés, action d'une lessive potassique. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 231—232.

Brucine. Combinaison avec le trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 61. Combinaison avec le bibromure d'éthylène, bromhydrate de brométhyle-brucine, dérivés oxyéthylique et vinylique et leurs sels. Propriétés chimiques et toxiques. J. S. Meulenhoff p. 217—220.

Butylamine normale. Préparation. H. van Erp. p. 13. Produit de décomposition de la méthylbutylnitramine par une lessive potassique. *id.* p. 49.

Butylamine tertiaire. Préparation. H. van Erp. p. 14.

Butylaminoformiate éthylique normal. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 16.

Butylaminoformiate éthylique normal. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 17.

Butylaminoformiate méthylique secondaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. 17.

Butylaminoformiate éthylique secondaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 17.

Butylaminoformiate éthylique tertiaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 19.

Butylaminoformiate méthylique tertiaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 19.

Butylnitramine normale. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 25—26. Combinaison avec l'ammoniaque. Sel de potassium. *id.* p. 26. Sel de baryum, sel d'argent. *id.* p. 26. Dérivé méthylique *α*. *id.* p. 27. Dérivé méthylique *β*. *id.* p. 28.

Butylnitramine secondaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 29. Sel de potassium, sel de sodium, sel d'argent. *id.* p. 29. Sel de baryum. *id.* p. 30.

Butylnitraminoformiate éthylique normal. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 21.

Butylnitraminoformiate méthylique normal. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 20.

Butylnitraminoformiate éthylique secondaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 22.

Butylnitraminoformiate méthylique secondaire. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 21.
Butylurée. Ditertiairbutylurée- a. b. H. van Erp. p. 15.

C.

Camphoriso-imide. Chlorhydrate de l'α-camphoriso-imide et chloraurate. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 249.
—— Chlorhydrate de la β-camphoriso-imide et chloraurate. *iid.* p. 254.
β-Camphorméthyliso-imide. Préparation, propriétés, chloraurate. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 256—257.
Carbone. Voyez : **Hydrates de carbone.**
Chaleur de combinaison. Sur la chaleur de combinaison de l'eau de christallisation des composés organiques. W. I. Jorissen et E. van de Stadt. p. 331—332.
Constitution chimique. Voyez : **Action toxique.**
Corps aromatiques nitrés. Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés. C. A. Lobry de Bruyn. p. 84—92.
[VII. Le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées, p. 84—89.
VIII. Influence du groupe méthyle sur les propriétés du groupe nitro. p. 89—92.]
IX. Sur le trinitrobenzène symétrique. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 144—149.
Cristaux mixtes. Sur les cristaux mixtes de chlorure cobaltique et chlorure manganique. W. Stortenbeker. p. 320—323.

D.

Diéthylnitramine. Action d'une lessive potassique. H. van Erp. p. 48.
Diméthylnitramine. Décomposition par une lessive potassique. H. van Erp. p. 46—47. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 235—238.
Dinitrohexylaniline. H. van Erp. p. 34.
Dipropylnitramine. Action d'une lessive potassique. H. van Erp. p. 48.
Dosage. Dosage de l'azote dans les amines et leurs combinaisons chlorométalliques. Voyez : **Azote.**

E.

Élément de transformation. Contribution à la théorie de l'élément de transformation sans phase métastabile. I. H. van 't Hoff, E. Cohen et G. Bredig. p. 325—327.

Équilibre. États d'équilibre des phases liquides et solides du système : eau, acide chlorhydrique et perchlorure de fer. H. W. Bakhuis Roozeboom et T. A. H. Schreinemakers. p. 315—316.

Éthers composés. Étude comparative de la vitesse de saponification de quelques éthers composés par l'acide chlorhydrique et par la potasse caustique. B. van Dyken. p. 101—115.

Éther dihexylique. Produit de la décomposition de l'hexylnitramine par l'acide sulfurique faible. H. van Erp. p. 44.

F.

Fructose. Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose. Action des alcalis sur les sucres H. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 195—207.

G.

Galactosamine. Préparation et propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 136—138.

Galactosamine-ammoniaque. Préparation et propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 134—136.

Galactose. Voyez : **Sucres.**

Glucoheptose. Action d'ammoniaque méthylalcoolique. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 143.

Glucose. Dérivé ammoniacal de la d-glucose. C. A. Lobry de Bruyn. p. 93—100. Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose. Action des alcalis sur les sucres H. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 195—207.

H.

Hexanol-1 (et -2). Produit de l'action de l'acide sulfurique faible sur l'hexylnitramine. H. van Erp. p. 43.

Hexène-1. Produit de l'action de l'acide sulfurique faible sur l'hexylnitramine. H. van Erp. p. 42—43.

Hexylamine normale. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 33-34.

Hexylaminoformiate éthylique normal. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 36—37.

Hexylnitramine normale. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 38—45.

[Combinaison avec l'ammoniaque, p. 39. Sel de potassium, sel d'argent, p. 39. Sel de cobalt, p. 40. Action de l'acide sulfurique faible. p. 40—45. Action d'une lessive potassique, p. 45.]

Hexylnitraminoformiate éthylique normal. Préparation et propriétés H. van Erp. p. 37.

Hexylpicramide. H. van Erp. p. 35.

Hydrates de carbone. Action des alcalis dilués sur les hydrates de carbone I. (Expériences provisoires). C. A. Lobry de Bruyn. p. 150—158.

Hydrazine. Préparation de l'hydrate d'hydrazine. C. A. Lobry de Bruyn. p. 77—79. Sur l'hydrate d'hydrazine. *id.* p. 80—83.

Hydrosulfite de sodium. Formation par le courant électrique. E. H. Ekker. p. 53—60.

I.

Indol. Combinaison avec le trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 62.

Isobutylaminoformiate éthylique. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 18.

Isobutylaminoformiate méthylique. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 18.

Isobutylnitramine. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 30—33.

[Combinaison avec l'ammoniaque, sel de potassium, p. 31. Sel d'argent, dérivé méthylique (α), p. 32. Dérivé méthylique (β), p. 33.]

Isobutylnitraminoformiate éthylique. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 23.

Isobutylnitraminoformiate méthylique. Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 23.

Isomorphisme. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme. I. W. Retgers. p. 327—331.

[XXIII. Sur la relation entre la simplicité chimique et cristallographique, p. 327.

XXIV. Appendice au chapitre XXII, p. 328.

XXV. Sur les mélanges morphotropes et la théorie du feldspath, p. 328.

XXVI. Sur les combinaisons chimiques de corps isomorphes, p. 328—329.

XXVII. Les mixtions des vitriols du groupe du magnésium, p. 329.

XXVIII. Réponse à M. Rinne, p. 329.

XXIX. Sur les combinaisons chimiques de corps isomorphes (suite), p. 330.

XXX. La signification de la méthode d'attaque pour l'étude de l'isomorphisme, p. 330.

XXXI. Sur quelques changements du système périodique des éléments, p. 330.

XXXII. La loi de Buys-Ballot, p. 331.]

L.

Lactose. Action de l'ammoniaque méthylalcoolique. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 129—133.

M.

Maltosamine. Produit de l'action de l'ammoniaque méthylalcoolique sur la maltose. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 133—134.

Mannose. Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose. Action des alcalis sur les sucres H. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 195—207.

—— Sur la d-mannose cristallisée. W. Alberda van Ekenstein. p. 312.

Méthylamine. Produit de la décomposition de la diméthylnitramine par une lessive caustique. H. van Erp. p. 46. Produit de la décomposition de la méthylbutylnitramine par une lessive caustique. *id.* p. 47.

Méthylbutylamine. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 307—308.

Méthylbutylnitramine. Les produits de réduction de la méthylbutylnitramine et quelques-uns de leurs dérivés. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 301—309.

[Préparation de la méthylbutylnitramine (normale), p. 301—302. Réduction, p. 302—303. Óxalméthylbutylhydrazide, p. 303—304. Méthylbutylhydrazine, p. 304. Méthylbutyltétrazone, p. 305—306. Méthylbutylamine, p. 307—308. Méthylbutylnitrosamine, p. 309.]

Méthylbutylhydrazine. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 304—305.

Méthylbutylnitramine normale (α). Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 27.

Méthylbutylnitrosamine. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 309.

Méthylbutyltétrazone. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 305—307.

Méthylisobutylnitramine (α). Préparation et propriétés. H. van Erp. p. 32.

N.

Nicotine. Action du trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 61.

Nitramines. Action d'une lessive caustique sur quelques nitramines. H. van Erp. p. 45—52. *id.* p. 310—311.

—— Contribution à la connaissance des nitramines. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 224—239.

Nitramines. Sur les nitramines aliphatiques. H. van Erp. p. 1—52.

[*Introduction* (historique), p. 1—13. § 1. Méthodes d'obtention A des nitramines neutres, B des nitramides neutres, C des nitramines acides, D des nitramides acides § 2. Action de l'eau, des alcalis, de l'ammoniaque, des acides, du phénol, des agents réducteurs, etc. et comparaison avec les dérivés nitrosés et chlorés des amines et des amides.

Partie expérimentale. Dérivés butyliques. Amines, p. 13—16. Uréthanes, p. 16—20. Nitro-uréthanes, p. 20—25. Nitramines, p. 25—33.

Dérivéshexyliques. Hexylamine normale, p. 33. Uréthane, p. 33. Nitro-uréthane, p. 38. Nitramine, p. 39. Action de l'acide sulfurique faible sur l'hexylnitramine, p. 40—45.

Action d'une lessive caustique sur quelques nitramines, p. 45—51. *Propriétés physiques des monalkyluréthanes méthyliques et éthyliques et des alkylnitramines mono-acides*, p. 51—52].

Nitrobenzylméthylnitramine (**ortho-**). Préparation, propriétés, action d'une lessive potassique. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 233—234.

—— (**para-**). Préparation, propriétés, action d'une lessive potassique. *iid.* p. 234—235.

Nitrodiméthyl-m-phénylènediamine. Combinaison avec le trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 61.

Nitroglycérine. Sur le point d'ébullition. C. A. Lobry de Bruyn. p. 126—128.

m. Nitrophénylnitrométhane. Recherches sur le phénylnitrométhane II. A. F. Holleman. p. 116—125.

[Préparation et propriétés, p. 116—119. Sel de soude, sel de potasse, p. 120. Combinaison avec l'ammoniaque, p. 121. Conductibilité moléculaire, p. 124—125.]

Nitrotriméthyl-m-phénylènediamine. Combinaison avec le trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 61.

O.

Octylméthylnitramine. Préparation, propriétés et action d'une lessive potassique. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 229—230.

Oxalméthylbutylhydrazide. Préparation et propriétés. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. p. 303—304.

Ozone. Sur la quantité et la nature du soi-disant ozone, formé par oxydation lente du phosphore. I. H. van 't Hoff. p. 323—325.

P.

Phénylnitrométhane. Recherches sur le phénylnitrométhane. A. F. Holleman. p. 116—125.

[Produit bromé, p. 117—118. Action de l'acide sulfurique concentré, p. 118. Action de l'acide nitrique. p. 118.]

Pipéridine. Action avec le trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 64.

Point de transition. Voyez : **Tension de solution.**

Pyridine. Trinitrobenzène s. et dérivés de la série pyridique. P. van Romburgh. p. 64.

Pyrrol. Trinitrobenzène et pyrrol. P. van Romburgh. p. 63—64.

Q.

Quinoléine. Action du trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 61.

R.

Réfraction. Recherches réfractométriques, Suite. J. F. Eykman. p. 177—194.

Rhamnose. Dérivé ammoniacal. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 140—143.

S.

Saponification. Étude comparative de la vitesse de saponification de quelques éthers composés par l'acide chlorhydrique et par la potasse caustique. B. van Dyken. p. 101—115.

Scatol. Combinaison avec le trinitrobenzène s. P. van Romburgh. p. 63.

Strychnine. Dérivé oxy-éthylique, brome-éthyle-strychnine, vinyl-strychnine. Préparation, propriétés chimiques et toxiques. J. S. Meulenhoff. p. 221.

Sucres. Dérivés ammoniacaux de quelques sucres (lactose, maltose, galactose, xylose, arabinose, rhamnose). C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 129—143.

—— Action des alcalis sur les sucres II. Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 195—207.

Systèmes hétérogènes. Représentation graphique des systèmes hétérogènes avec une jusqu'à quatre substances et de leur transformation chimique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 314—315.

T.

Tension de solution. La tension de solution comme moyen pour déterminer le point de transition. I. Verschaffelt. p. 317—320.

Trinitrobenzène symétrique. Sur quelques combinaisons du trinitrobenzène symétrique. P. van Romburgh. p. 61—65.

Trinitrobenzène symétrique. Sur le trinitrobenzène symétrique. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 144—149.
Trinitrohexylaniline. H. van Erp. p. 35.

V.

Vitesse de saponification. Voyez : **Saponification.**

X.

Xylose. Action avec l'ammoniaque méthylalcoolique. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 139.